



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

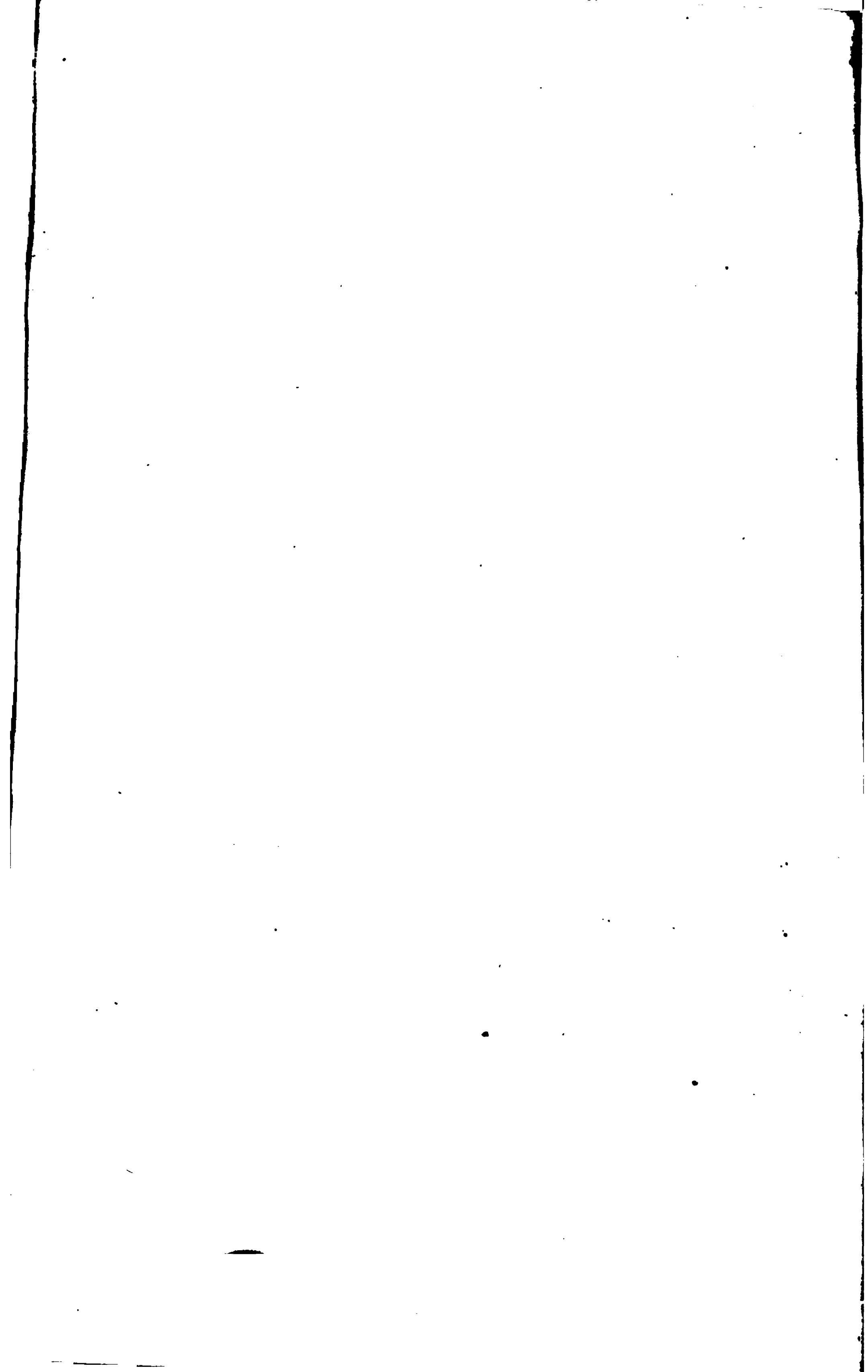
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



---

DEPOSITED IN  
THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY,  
BOYLSTON HALL.

TRANSFERRED TO  
JAN 05  
CABOT SCIENCE LIBRARY









# Jahresbericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

# REINEN CHEMIE

bearbeitet im Verein

mit

Dr. Rich. Anschütz, Dr. M. Conrad, Dr. F. Herrmann,  
Bonn. Würzburg. Heidelberg.

Dr. Karl Heumann, Dr. L. Medicus, Prof. Dr. Ira Remsen  
Darmstadt. Würzburg. Baltimore.

und herausgegeben

von

Dr. Wilh. Staedel,  
Professor der Chemie an der Universität Tübingen.

---

**Vierter Jahrgang.**  
Bericht für 1876.

---

<sup>c</sup> Tübingen, 1877.

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Ausgegeben im August 1877.

Oct. 29,  
Ich Fund,

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:  
Unorganische Chemie: Dr. Karl Heu  
Organische Chemie: Dr. F. Herrma  
stoffe und Alkohole der Fettreihe), Dr. M. Conr  
hyde und Ketone der Fettreihe), Dr. L. Medic  
phine, Amide, Amidosäuren, Cyanverbindungen,  
Harnsäuregruppe, Pflanzenstoffe und Thierstoffe);  
(aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole), Pro  
(Ortsbestimmung der substituierenden Gruppen in de  
Prof. Dr. W. Städel (den Rest der org. Chemie

Theoretische und physikalische Ch  
wig Dorn (Assistent am chem. Laboratorium i  
die Bearbeitung dieses Theiles zugesagt und bego  
rung des druckfertigen Manuscriptes war auf ein  
im Juli dieses Jahres sicher zugesagt, fand aber  
dessen erhielt die Redaction des Jahresberichtes die  
dem vierten Theil sämtlicher Abhandlungen. A  
lung des Manuscriptes war unter diesen Umstände  
wenn nicht der sonst fertige Bericht um mehrere  
gehalten werden wollte. So entschloss man sich  
der fertig vorliegenden Auszüge, bezüglich der übr  
auf Anführung ihrer Titel sich beschränkend. I  
gänge sollen jedoch, soweit nöthig, die noch fehler  
ihre Berücksichtigung finden.

Prof. Dr. Ira Remsen sandte die Auszüge i  
Zeitschriften.

Tübingen, August 1876.



## Inhaltsverzeichniss.

### Unorganische Chemie.

#### Allgemeines.

Kältemischungen 1. Aetzfiguren an Krystallen 1. Titration sauer reagierender Salze 1. Wirkung von Salzlösungen auf Metalle 1. Electrolytische Bestimmung von Metallen 2. Erdfarben aus Pompeji 2. Vesuvasche 2. Ozonbildung beim Verstäuben von Wasser 2.

#### Metalloïde.

Wasserstoff. Wasserstoffentwicklung durch Zink und Kupfervitriol 2. Entwicklung von Wasserstoff durch Pflanzen 3. Reinigung des Wasserstoffs 3. Occlusion von Wasserstoff durch Kupfer 3. Electrolyse des Wassers 3. Electrolyse des Wassers mit oxydirbaren Electroden 4. Sättigen von Gasarten mit Wasserdampf 5. Versuche über das Trocknen feuchter Gase 5. Leimgehalt des Grundwassers 5. Analyse des Trinkwassers 6. Wasserstoffhyperoxyd 6.

Chlor. Darstellung von Chlor 7. Chlorbereitung nach Deacon 7. Erzeugung von Chlorsubstitutionsproducten 7. Verdrängung des Chlors durch Brom 7. Unterscheidung von Chlor-, Brom- und Jodsilber vor dem Löthrohr 8. Chlorwasserstoffhydrat 8. Chlorwasserstoff und Sulfate 8. Einwirkung von Chlor auf Silbersuperoxyd 9. Reduction der Chlorate und Jodate 9. Reinigungen von Kaliumperchlorat 9.

Brom. Verwendbarkeit des Broms bei technischen und analytischen Arbeiten 10. Bromhydrat 10. Darstellung von Bromwasserstoffgas 10. Bromwasserstoff aus Brom und Schwefelwasserstoff 10. Ueberbromsäure aus Brom und Ueberchlorsäure 10.

Jod. Nachweisung in Pflanzen 11. Monobromjod 11. Jodsäure 11.

Fluor. Fluorminerale 11. Pachnolith 11.

Sauerstoff. Nachweis und Bestimmung atmosphärischen Ozons 11. Ozonreaction mit frisch gepflückten Ahornblättern 12.

Schwefel. Gewinnung des Schwefels aus Gyps und Glaubersalz 12. Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies 12. Modificationen des Schwefels 13. Affinität des Schwefels und Sauerstoffs zu den Metallen 13. Schwefelsesquioxyd und  $\text{SeSO}^3$  14. Einwirkung verschiedener Stoffe auf Sulfurylchlorür 14. Imidosulfosäure 15. Amidosulfosäure 15. Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid in Röstöfen 16. Darstellung reinen Schwefelsäure-Anhydrids 16. Schwefelsäure-Quellen 16. Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrikation 17. Rauchende Schwefelsäure, Darst. 17.

## Inhaltsverzeichnis.

7. Atomgewicht des Selens 17. Electriche  
as Selens 17. Einfluss des Lichts auf die elec-  
gkeit des Selens 18. Selenigsäure-Anhydrid und

itungs-fähigkeit 20. Tellurigsäure-Anhydrid und

on des Stickstoffs durch Pflanzenstoffe 21. Ni-  
auf Nitrite 22. Bestimmung der Nitrate 22.

und Jodate 22. Phosphorwasserstoff und conc.

Iodphosphonium, Bild. 23. Phosphoroxychlorid,

chlorbromide 23. Phosphoroxybromchlorid 24.

24. Phosphor und Metalle 24. Unterphosphorige

Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure 25.

er und Phosphorchlorür 26. Phosphorigsäure-

ge Säure 27. Phosphoräthoxylchlorid und phos-

Phosphoräthoxychlorid und Phosphorchlorür 27.

chlorid 27. Phosphorsäureäther und Phosphor-

titation der phosphorigen und unterphosphorigen

28. Darstellung der Phosphorsäure 29. Nach-

ture 29. Alkalimetrische Bestimmung der Phos-

titative Fällung der Phosphorsäure 30. Bestim-

säure in Knochen 30.

des Arsens 30. Ermittlung des Arsens in Ver-

zulfüre des Arsens 31. Arsenhaltige Bronzen 32.

im des Antimons 32. Antimonwasserstoff 32.

Kermes 33. Stibnit 33.

lung 33. Wismuthchlorid und Natriumhyper-

smuthverbindungen 34.

Borchlorid und Porzellan 37. Nachweis von

optische Wirkungen des Borax 38. Jod und

Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums 38.

l Porzellan 39. Siliciumsulfocyanat 39. Auf-

te 39. Kieselsäure im Stroh 39. Quarz, Cir-

Veränderungen an Achaten und Feuersteinen

Gelber Augit 40. Glaucophan von Zermatt 40.

Aërinat 40. Pilinit 40. Isomorphie und chemi-

in Lievrit, Humit und Chondrodit 41. Gastaldit

es Microclins 41. Zusammensetzung des antiken

Wärme des Kohlenstoffs, Bors und Siliciums 41.

l. Entzündbarkeit von Gemischen aus Gruben-

igenthümliche Eigenschaft des Palladiums 42.

e in Mineralien 42. Geschwindigkeit der Koh-

42. Athmosphärische Kohlensäure 43. Kohlen-

um 43. Zinkeyanid und Kohlensäure 43. Rei-

elkohlenstoffs 43. Einwirkung des Chlors auf

in Gegenwart von Molybdänpentachlorid 43.

43. Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs 44.

d 44. Sulfocyanwasserstoff 44.



**Metalle.****Alkalimetalle.**

**Kalium.** Thermoelectrische Eigenschaften des Kaliums und Natriums 45. Oxyde des Kaliums 45. Ueberchlorsaures Kalium aus  $\text{KClO}^3$  und  $\text{SnCl}^2$  45. Darstellung von Jodkalium ( $\text{NaJ}$  und  $\text{KBr}$ ) 45. Kaliumtrijodid 45. Kaliumperchlorat, Löslichkeit 45. Kaliumsulfat,  $\text{K}^2\text{SO}^4 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  46. Kaliumbicarbonat 46.

**Cäsium und Rubidium.** Bestimmung der Atomgewichte des Cäsiums und Rubidiums 46. Pikrate des Cs und Rb 46. Silicowolframate des Cs und Rb 47. Doppelchloride des Cs und Rb 47.

**Natrium.** Fabrikationsrücksände 48. Elasticität des Steinsalzes 48. Chilisalpeter 48. Sog. octaëdrischer Borax 48. Vorkommen des Natriumcarbonats im Quellwasser 48. Neues Verfahren zur Sodafabrikation 48. Fabrikation von Soda aus Kochsalz 49. Temperatur und Zusammensetzung der entwickelten Gase beim Sodaprocess 49. Dissociation des Natriumhydrocarbonats 49. Rhodannatrium in Sodarohlaug 49.

**Lithium.** Darstellung von Lithionpräparaten aus Lepidolith 50. Borate des Lithiums 50. Pyrophosphate des Lithiums 51.

**Ammonium.** Saures Ammoniumsulfat 51.

**Alkali-Erdmetalle.**

**Barium.** Gewinnung des Metalls 51. Darstellung der Erdmetalle in Schuchardt's Fabrik 51. Flüchtigkeit der Metalle Ba, Sr und Ca 52. Baryhydrat als Absorptionsmittel für  $\text{CO}^2$  52. Aufschliessen der Silicate mit  $\text{Ba(OH)}^3$  52. Krystallform von Bariumnitrit 52. Einwirkung der Salpetersäure auf die Arseniate und Phosphate des Bariums und Bleis 52. Neues Bariumsilicat 53. Carbonate und Schwefelwasserstoff 53.

**Calcium.** Calciumspectrum 53. Natürliches Chlorcalcium 53. Neues Hydrat des Chlorcalciums 53. Chlorkalk 53. Doppelsalze des Calciumsulfats 55. Calciumphosphat 56. Metalloxyde in Glasflüssen 56. Alabasterartiger Kalkstein aus Mexiko 56.

**Magnesium.** Magnesium und Salzlösungen 56. Spectralanalytische Nachweisung von Magnesium 57.

**Erdmetalle.**

**Aluminium.** Spectralanalytische Reaction auf Aluminium 57. Aluminiumjodid und Chlorkohlenstoffe 58. Stickstoffaluminium 58. Phosphate des Aluminiums 58. Durangit 58. Ultramarin 58.

**Gallium** 62.

**Indium.** Spectrum des Inductionsfunken 64.

**Cerit und Gadolinitmetalle.** Spec. Wärme von Cer, Lanthan und Didym 64. Formeln der Mineralien der Cer- und Yttriumgruppe 65.

**Schwermetalle.**

**Zink.** Electrolytische Abscheidung des Zinks 65. Zinkwasserstoff 65.

**Cadmium.** Doppelsalze 65.

**Kupfer.** Wirkung von Salzlösungen auf Kupfer 66. Silberweisse Kupferlegirung 66. Kupferprobe 66. Nachweisung von Kupfer, Cadmium und Wismuth 66. Kupferoxydul-Ammoniak und Sauerstoff 66. Kupferlösung und Natriumhyposulfit 66. Kupferchlorür am Licht 67. Atacamit 67. Kupfersulfat und Chlorwasserstoff 67.

## Verzeichniss.

67. Cuprocyanverbindungen 67. Kupfer-  
Znysit 68.

des Quecksilbers 68. Quecksilberquellen  
silbers 68. Amalgame 68. Dampfdichte  
nit des Schwefelquecksilbers in schwefel-  
Zinnober und Salpetersäure 70. Queck-  
bercyanid und  $\text{PH}^3$ ,  $\text{AsH}^3$  oder  $\text{SbH}^3$  71.

Pseudomorphosen von Zinnober nach

rolytisch abgeschiedenes Silber 73. Wir-  
lor-, Brom- und Jodsilber 73. Licht-  
lbers 73. Silbersuperoxyd und Chlor 74.  
f 75. Silbersulfid 75. Silbersilicofluorid 75.

Löthrohrreactionen des Thalliums 76.

6. Thalliumchlorat 76.

1 Blei's 76. Salzlösungen und Blei 76.  
orsaires Blei in Aschen 77. Bleiminera-  
matit 77.

sen und Stahl 77. Nickelsilberlegirungen  
; des Nickels von Kobalt 77. Nickel-

78. Silicofluorkobalt 78.

Eisen 78. Ammoniakentwicklung beim  
n 79. Stickstoffeisen 79. Amalgamirung  
n 80. Atmosphärischer Staub 80. Kry-  
0. Krystallisirtes Eisenoxyduloxyd 81.  
l Aluminium 81. Siliciumfluoreisen 81.

Ferrocyankalium und Silber 82. Ferro-  
Brom 82..

Mangans 83. Sulfat des Manganhyper-  
Chem. Const. der Braunsteine 84. Const.  
teine 84. Phosphorsäure und arsenige  
Manganphosphat in Aschen 84.

Umwandl. der Modificationen des Chroms  
action auf Chromsäure 85. Ueberchrom-  
es Chromeisensteine 85. Daubréelit 86.  
n 86.

mchlorat 88.

als 88. Verhalten des Titans zum Eisen  
. Titanchloride, Sesquichlorid und Oxy-  
. 90. Hydrotitanit 90.

g. Zirkonverbindungen 90.

ins 91. Spec. Gew. d. reinen Platins 92.  
n mit electrolytischen Gasen 92. Platin-  
latin 93. Siliciumplatin 93. Platin und  
inate 94. Valenz der seltenen Erdmetalle

der Alkoholflamme 95. Wasserstoffpalla-  
d als Reagenz auf Jod 95. Palladocyan-

## Inhaltsverzeichnis.

Osmium 96.

Ruthenium und seine Verbindungen 96.

Vanadium. Physikalische Wirkungen des Vanadiums 97. Lösung zahlreicher Vanadiumverbindungen 97. Sulfate des tetroxyds 97. Metavanadinsäure 98. Vanadindioxyd 98. Mineralien 99.

Niobium. Stickstoff- und Kohlenstoffniobium 99. Niobate niobate 100.

Tantal. Stickstoff und Kohlenstofftantal 100. Würfeltitanmanolith 100.

Molybdän. Sublimirte Molybdänsäure 100. Molybdänglas

Wolfram. Reactionen auf Wolframsäure 101.

## Organische Chemie.

### Allgemeines.

Valenz und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs 103. Färbung Alkohole 103. Carbonyle 103. Hydrirung von Kohlenwasserstoffen 103. Bau und Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen 103. Fällung von Kupfer 104. Verwesung stickstoffhaltiger organische Materie 104. Dysodil 105. Darstellung von Chlor- und Iodsubstitutionsproducten 105. Durchgreifende Chlorirung 105. Einwirkung von Antimonpentachlorid auf organische Verbindungen 105. Organische Elementaranalyse 108.

### Fettreihe.

#### Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Allgemeines. Systematik und Nomenclatur der Paraffine 110. Umwandlung von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe in Alkohole 110. Gemässigte Oxydation der Kohlenwasserstoffe 111. Vorkommen von Methan, Aethan, Propan 111. Verbindungen der Fettreihe 111. Organische Halogenverbindungen und Zink 111. Addition von unterchloriger Säure an ungesättigte Verbindungen 111. Einwirkung von Wasser auf die Endgruppen der Alkoholradicale 112. Leuchtgas 112. Einwirkung einiger Alkohole in Wasser und umgekehrt 113.

Kohlenwasserstoffe,  $C_nH^{2n+2}-CHCl^3$  und  $SbCl^5$  113. Nitromethan 113. Methazonsäure 113. Nitroreduction des Dinitroäthans 114. Trimethylenbromid 114. Propylnitrosäure 115.  $\beta$ -Dinitrobutylchlorid und Chlor 116. Amyljodid 116. Aethylamin 116.

Einsäurige Alkohole. Bestimmung von Methylalkohol im kochenden Holzgeist 116. Sdp. verd. Methylalkohols 116. Einwirkung von  $SbCl^5$  mit Alkoholen 116. Sulfurylchlorid und Methylalkohol 117. Schwefelsäuremethyläther 117. Sdp. verd. 117. Nachweis von Aethylalkohol im käuflichen Holzgeist Alkohol resp. Aether Al und Jod 118. Bestimmung von Aethylalkohol in Wein und Spirituosen 118. Oxydation des Aethers durch Sauerstoff der Luft 118. Verbindungen von Aether mit freien Metallchloriden 119. Brom und Natriumäthylat 119. Aethylnitrat 120. Aethylalkohol und Sulfurylchlorid 120. Schwefelsäureäther 120. Organische Borverbindungen 123. Mercaptide 123. Organische Sulfonverbindungen 124. A

verbindungen 126. Triäthyltellurverbindungen 127. Reduction von Zinnäthyl 128. Oxydation des Propylalkohols 128. Isomere Propylverbindungen 128. Isomere gechlorte Propylalkohole 129. Methyläthylcarbinol 129. Butylschwefelsäurechlorid 130. Inactiver Gährungsamylalkohol 130. Methylpropylcarbinol 131. Rechtsdrehender Amylalkohol 131. Aethylpropylcarbinol 132. Methyläthylpropylcarbinol 132. Octylverbindungen 132. Melissylalkohol und Derivate 134.

**Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe.** Acetylendibromid 136. Propylen 136. Chlorpropylen 136. Allyljodid 137. Pseudobutylen 137. Isobutylen 137. Oxydation von Amylenen 137. Const. des Amylens (Sdp. 25°) 138. Heptylen 139. Diisobutylen 139. Petrocen 139.

**Wasserstoffärmere Alkohole.** Allylalkohol 140. Sdp. eines Gemisches Jodallyl mit Wasser 140. Borsäureallyläther 149. Allyldimethylcarbinol 140. Methyldiallylcarbinol 141. Diallylcarbinol 141.

**Mehrsäurige Alkohole.** Einwirkung von Wasser auf mehrsäurige Alkohole 141. Darst. von Glycol 142. Polymeres Aethylenoxyd 142. Gebromtes Aethylenoxyd 143. Einwirkung von Brom auf Aethylenchlorhydrin 144. Aethylenjodäthylin 144. Monochloräthyläthan 145. Isäthionsaures und disulfätholsaures Natrium 145. Darst. von Propylenglycol 145. Butylenglycol 146. Glycerin 146. Glycerin und electrolytischer Sauerstoff 147. Gährung des Glycerins 147. Nitroglycerin 148. Trichlorhydrin 141. Glycerinphosphorsaure Salze 149. Epichlorhydrin 149. Mannit 149.

**Kohlehydrate.** Traubenzucker 150. Milchzucker 151. Laevulose 152. Malzzucker 152. Rohrzucker 152. Opt. inactive Glycose 153. Spec. Gew. von Zuckerlösungen 153. Invertzucker 153. Stärke und Jod 154. Lösliche Stärke 154. Raffinose 155. Pararabin 155. Glycogen 155. Schiessbaumwolle 156.

### **Säuren, Aldehyde und Ketone der Fettreihe.**

**Fettsäuren.** Erstarrungspunkte der Fettsäuren 156. Trocknende und nicht trocknende Oele 156. Reduction der Säurechloride 156. Umwandlung der Nitrile in zusammengesetzte Aether 157. Ameisensäure 157. Essigsäure 157. Propionsäure 158. Buttersäuren 159. Myristinsäure 159. Palmitinsäure 159. Stearinsäure 160. Cerotinsäure 160. Melissinsäure 160. Glycogensäure 160.

**Aldehyde der Fettsäuren.** Acetaldehyd 160. Paralldol 161. Gechlorte Acetale 161. Chloralhydrat 162. Aethylidenchlorüracetat 162. Butylchloralhydrat 162. Chloralide 162. Bromalide 163. Monochloräthylidenchloracetin 163. Pinakolin 163.

**Ketone der Fettsäuren.** Oxydation der Ketone 163. Aceton, Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl 164. Vorkommen 164. Monobromaceton 164. Bibromaceton 164. Acetondibromür 164. Methylisopropylketon und Diisopropylketon 164. Aethylisopropylketon 164. Aethylamylketon 164. Butyron 164. Mesityloxyd und Phoron 165. Dibrompalmitonhydrobromid 165.

**Einbasische wasserstoffärmere Säuren.** Substituirtes Crotonsäuren 165. Methacrylsäure 166. Angelicasäure 166. Hydro-sorbinsäure 166. Brenzterebinsäure 167. Elaeomargarinsäure, Elaeo-

stearinsäure und Elaeolsäure 167. Ricinusölsäure 167. Chlorwasserstoffsäures Acrolein 167. Sorbinsäure 168.

**Anhang.** Pimarsäure 169.

**Zweiatomige Säuren.** Lactidartige Säureanhydride 169. Glycolsäure 169. Gährungsmilchsäure 169. Milchsäuretrichloräthylidenäther 169. Milchsäure und Brom 170. Äthylenmilchsäure 170.  $\alpha$ -Oxybuttersäure 170. Oxyheptylsäure 170. Isopropyloxyessigsäure 170. Levulinsäure 170.

**Zweibasische Säuren.** Diallyloxalsäureäthyläther 171. Diallyloxalsäure 171. Electrolyse der oxalsäuren Salze 171. Einwirkung der Oxalsäure auf einatomige Alkohole 171. Ernährung von Pflanzen durch Oxalsäure, Weinsäure und Glycerin 172. Bernsteinsäure 172. Substituirte Bernsteinsäuren 172. Isobernsteinsäure 172. Brenzweinsäuren 173. Substituirte Brenzweinsäuren 175. Sebacinsäurealkylester 176. Xeronsäure 177.

**Zweibasische ungesättigte Säuren.** Maleinsäure 176. Itaconsäure und Citraconsäure 176. Brenzcitronensäuren 177.

**Dreiatomige Säuren.** Glycerinsäure 178. Dialdan 178. Dialdansäure 179. Äpfelsäuren 179. Oxypyroweinsäure 180. Glutansäure 180. Terebinsäure 181. Aconitsäure, Vork. 181. Äthylen-tricarbonsäure 181.

**Vier- und mehratomige Säuren.** Weinsäure 181. Citronensäuretrimethylester 182. Dehydroschleimsäure 182.

**Ketonsäuren.** Brenztraubensäure 183. Acetessigäther 183. Acetessigsäureisobutylester 183. Isopropylacetessigester 184. Dehydracetsäure 184. Succinylsuccinsäureester 185.

**Anhang.** Xanthogensäures Kalium 185. Xanthogensäureäthyläthylester 185. Disulfodicarbonthionsäureäthylester 185.

### **Amine, Phosphine, Arsine.**

**Ammoniumverbindungen** 185. Tetramethylammoniumeisencyanür 186. Dichloräthylamin 186. Cholin, Amanitin, Muscarin 186. Glycosamin 187. Aldehydammoniak und Senföle 187. Anilin und Chloral 188. Ammoniakderivate des Acetons 188. Picolin 190. Äthylpyrrol 191. Amidine einbasischer organischer Säuren 191. Methenyldiphenyldiamin 193. Hydroxylaminderivate 193. Monäthylhydrazin 194. Phosphenylverbindungen 194. Naphtylphosphinsäure 196. Einwirkung von Ammoniak und Amine auf Phosphorchlorür-Platinchlorür 196. Aromatische Arsenverbindungen 197.

### **Amide Amidosäuren.**

**Monochloracetamid** 197. Glycocoll 197. Monochlorpropionamid 198.  $\beta$ -Amidopropionsäure 198. Sarkosinsäure 198. Einwirkung dreifach substituierter Amine auf  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäther 198. Leucin 199. Äthyl- und Methyloxamethan 199. Succinimid 200. Asparagin 200. Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amide 201. Constitution der Thiamide 204. Benzanilidchlorid 204.

### **Cyanverbindungen.**

**Blausäure** 204. Cyankalium 204. Glührückstand des Ferrocyankaliums 204. Gechlorte Acetonitrile 204. Propionitril und Chlor 205. Monochlorpropionitril 205. Dichlorpropionitril 205. Trichloralcyanid 205. Chloralcyanidcyanat 205. Constitution der Cyansäure und Cyanursäure 206. Constitution der Fulminate 206. Doppelsalze

ichniss.

7. Rothe Verbindung, welche sich bei  
lium auf Knallquecksilber bildet 207.  
amen von Schwefelcyanverbindungen  
7. Mercurammoniumoxyrhodanid 208.  
ankalium 208. Sulfocyanate der Säure-  
yansäure 208. Phenylsenföl und Brom  
efelwasserstoff 209. Phenylsenföl und  
namid, Dicyandiamid und Melamin,  
Einwirkung von Benzoylchlorid auf  
d 209. Melaminsalze 210. Ammelid,  
offsaures Melamin 210. Carbodiphenyl-  
midobenzol 211.  $\alpha$ -Triphenylguanidin  
.2. Guanamine 212.

ethane 214. Nachweis der Carbamin-  
ivate 215. Sulfobarnstoff und Metall-  
stoff 217. Sulfobarnstoffe der Säure-

218. Hydurilsäure 219. Dialursäure  
220. Parabansäure 221. Oxalursäure  
ntoin 221. Uroxansäure 221. Guanin

gen.

aromatischer Verbindungen 223. Ein-  
romes auf aromatische Verbindungen  
Benzolderivate 223. Nomenclatur der  
Bildung von Benzol 224.

Benzol und Natrium, resp. Kalium  
t. Nitrobrombenzole und Brom 225.  
zole 225. Dicyanbenzol 226. Chlor-  
enzole 228. Azobenzol 229. Dinitro-  
ite Azoverbindungen 229. Azoxybrom-  
231. Tetranitroazoxybenzol 232.  
lin 232. Anilin- und Toluidinchlor-  
234. Diphenylamin 234. Substituirte  
cetanolid 235. Chloraniline 235. Nitro-  
e 236. Monophenylsulfobarnstoff 236.  
6. p-Phenylendiamin 237. Schwefel-  
loazophenylene 237.

azols. Benzolsulfosäureäthyläther 240.  
ure 240. Substituirte Benzolsulfosäuren  
Benzolsulfinsäure 244. p-Toluolsulfon-

anilinsalzen 244. Isomere Rosaniline  
. Metamorphosen methylierter Rosani-  
anilinschwarz 246.

.m Thierkörper 248. Maassanalytische  
. Durchgreifende Chlorirung von Phe-

- nolen 249. Phenylschwefelsäure 250. Schwefelsäurephenoläther 250. o-Chlorphenol und KOH 251. Trichlorphenol, resp. Tribromphenol und  $\text{Na}^2\text{SO}^3$  251. Nitrophenol 252. Amidophenol 252. Chlornitrophenol 253. Diazophenol 253. Phenolbidiazobenzol 254. Brenzcatechin 255. Resorcin und Derivate 255. Hydrochinon 256. Bromanil 256. Mono- und Diäthylpyrogallol 256. Phloroglucin 257. Tribromphloroglucin 257. Phenolfarbstoffe 257.
- Anhang.** Benzolsulfhydrat und p-Toluolsulfhydrat 257. Phenylbisulfid 258. Phenylloxybisulfid 258. Oxysulfobenzid 258. Binitrosulfobenzid 259. Dibrom- und Dijodnitrooxysulfobenzid 259. Diphenylendisulfid 259.
- Toluol und seine Derivate.** Bromiren des Toluols 259. Benzyljodid und Silbernitrit 259. Darst. von o-Bromtoluol 260. Brombenzylbromide 260. p-Nitrobenzylbromid 260. p-Nitrobenzylbromid 260. p-Nitrobenzotribromid 261. Schmp. des p-Nitrobenzylchlorids 261. m-Nitrobenzylbromid 261. m-Nitrobenzylbromid 261. m-Nitrobenzotribromid 261. Nitrodibromjodtoluol 261. Nitroäthylazotolyle 262. Di-o-toluylnitrosamin 262. Tribenzylamin 262. Amidoazotoluylen 262.
- Oxytoluole.**  $\alpha$ -Kresylschwefelsäure 263. Kresolfarbstoffe 263.
- $\text{C}^8\text{H}^{10}$  und Derivate.** Isoxylol 263. o-Tolylchlorid 264. Monobromxylol 264. o-Xylidin 264. Xylenol 265.
- $\text{C}^9\text{H}^{12}$  und Derivate.** Mesitylen und Pseudocumol 265. Deren Sulfosäuren 265.
- $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$  und Derivate.** Aethylmethylenbenzol 266. Thymochinon 267. Oxythymochinon 267. Phenylbutyl 267. Propylisopropylbenzol 267.
- Alkohole und Aldehyde.**
- Normaler Phenyläthylalkohol 267. Neue Synthese aromatischer Aldehyde und Säuren 267. Bittermandelöl 268. Thiobenzaldehyd 269. Isotoluylaldehyd 269. Salicylige Säure 269. p-Oxybenzoëaldehyd 269. Terephthalsäure-Aldehyd 270.
- Benzolcarbonsäuren.**
- Allgemeines. Synthese aromatischer Säuren 270. Oxydation der Acetamine 270.
- Einbasische Säuren. Dimethylbenzamid 271. Aethylidendibenzamid 272. Dibenzamid 272. Anhydrobenzoyldiamidbenzolderivate 272. Nitrobenzoësäuren 273. Nitriren von Benzanilid 274. Acetp-amidobenzoësäure 274. Amidobenzoësäuren 274. Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure 275. o-Diazobenzoësäure 276. Hydrodiazobenzoësäure 276. Chlor- und Bromsulfobenzoësäuren 277; 278. Thiobenzoësäurephenyläther 280. Brom-p-toluylsäure 280.
- Einbasische Oxysäuren. ***Monoxysäuren.*** Constitution der drei Oxybenzoësäuren 280. Salicylsäure 280. Oxybenzoësäure 281. Chlorp-oxybenzoësäuren 282. Aldehydosalicylsäuren 282. Aldehydo-p-oxybenzoësäure 283. Kresotinsäuren 283.
- Dioxysäuren.*** Dimethylprotocatechusäure 284. Nitroacetvanillinsäure 285. Veratrinsäure und Veratrol 285. Vanillin 286. Vanillinsäure 286. Aceteugenol 287. Ferulasäure 288. Morin, Moringersäure, Maclurin 288. Hydorrufigallussäure 289. Anethol 289.
- Mehrbasische Säuren. Acetamidophthalsäure 290. Uvitinsäure



## Inhaltsverzeichnis.

xyuvitinsäure 291. p-Xylendicarbonsäure 292. o-Phenolsäure 292. o-Phenoltricarbonsäure 293. nig-chinasäures Calcium 294.

asserstoffe. Styrol 294. Phenylbutyle und Phenylbutylen  
lylbutylen 295. Phenylacetylen 295. Aethylphenylacety-

er Styrolgruppe. Zimmtsäurephenylpropylester 296.  
Irosimmtsäure 297.

a.

condensirter Kohlenwasserstoffe 297. Diphenylbildung 297.  
lin 297. Perchlordiphenyl 298. Benzidinderivate 298. Di-  
sulfosäure 298. Dibenzoyldinitrodiphenol 299. Hydro-  
ionderivate 300. p-Tolylphenyl 300.

agruppe.

asserstoffe. Chlorirung von Diphenylmethan 301. Chlo-  
on Diphenyltrichloräthan 301. Dibenzyl 301. Bildung von  
nylaethylen 302. Fluoren 302.

leue Bildung 302. Phtalin und Phtalidein des Phenols 303.  
rol 305. Chloracetylbenzol 306. Benzoylphenol 307. p-To-  
lketon 307. Dibenzoylbenzol 308. Fluorescein und Orcin-  
309. Eosin 310. Fluorescein als Indicator 311. Hydro-  
311. Pinakoline 311. Derivate des p-Tolylphenylketons  
sanilindoppelsalze 313. Rosolsäure 314. Krystalbeschrei-  
e Leukaurins 315.

r Diphenylmethangruppe. Umwandlung aromati-  
cysäuren in Hydrosäuren 315.

ampher.

16. Terpentinöl 317. Borneol 318. Terpen des Petersilien-  
Cubebenöl 319. Aeterpen 319.

Rotationsvermögen des Camphers 319. Chlorirung von  
320. Monobromcampher 320. Curcumaöl 320. Matico-  
320. Camphinsäure 320. Camphersäuredimethyläther 321.  
form einiger Campherderivate 321.

Indol und Indigblau 322.

re.

asserstoffe. Bild., Löslichkeit des Naphtalins 323. Hy-  
des Naphtalins 323. Perchlornaphtalin 323. Naphtalin-  
324. Chlornaphtaline 324. Bromnaphtaline 326. Chlor-  
htalin 326. Bromcyanaphtalin 326. Dinitronaphtalin 326.  
ronaphtaline 326. Chlornaphtylamin 327. Dinaphtylnitros-  
17. Trinaphtylendiamin 327. Naphtalinsulfonsäuren 327.  
indisulfosäuren 328. Nitro- $\beta$ -naphtalinsulfosäure 330. Naph-  
e 331. Sulfonaphtalid 331.  $\beta$ -Naphtol 331.  $\beta$ -Naphtol-  
e 332. Dioxynaphtalin 332. Naphtochinon 332. Isodi-  
332. Phenylnaphtylmethan 332.

or Naphtalingruppe. Naphtoësäuren 333. Sulfonaph-  
a 333. Oxynaphtoësäuren 334.  $\beta$ -Dinaphtylketon 334.

pe.

estimmung und -nachweisung 334. Anthracendibromid 334.  
nd Dibrom-anthracen 335. Monochloranthracen 335.



## Inhaltsverzeichnis.

**Anthrachinonderivate.** Gewinnung des Anthrachinons 336. Anthranol 336. Dibromoxyanthrachinon 336. Dioxyanthrachinon 336. Trioxanthrachinon 341. Ruffgallussäure 342. Tetranitrophansäure 342. Emodin 342.

**Phenanthren.** Chlorirung 343. Phenanthrenchinon 343. phenanthrenhydrochinon 343.

**Anhang.** Thallen 343. Kohlenwasserstoff  $C^{10}H^{12}$  344.

## Ortsbestimmungen der substituierenden Gruppen in den derivaten.

### Allgemeines.

Benzolformel 345. Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome 348 der möglichen Biderivate 350. Gesetzmässigkeiten bei der Substitution 352. Umlagerung beim Erhitzen 355. Nomenclatur 355. Charakteristik der Orthoverbindungen 355.

### Benzolderivate.

**Biderivate.** Phenolsulfosäuren 355. Brombenzol- und Anilinsulfosäuren 356.

**Triderivate.** Chlornitraniline 363.

**Tetraderivate.** Tetrachlorbenzole 364.

### Höhere Kohlenwasserstoffe.

Bromxylydin 364. Dibenzyl 364.

### Naphtalin.

Constitution 365.

Monoderivate 367.

Mono- Di- und Triderivate 367.

## Pflanzenstoffe.

### Kohlehydrate.

Quercit 375. Agar-Agar 375. Stärkesorten 375. Stärke in pflanzlichen Körnern 375.

### Glycoside, Phloroglucide.

Angelicawurzel 375. Apiin 375. Apiol 376. Arbutin 376. Glycosid in Cichorium Intybus 377. Hesperidin 377. Stoffe der Eichenrinde 378. Süssholz 378. Glycyrrhetinsäure 378. Hopfengerbsäure 378. Morin, Maclurin, Moringengerbsäure 379. Phloridzin 379. Saponin 379.

### Säuren.

Chrysarobin 380. Meconsäure, Comensäure und Pyromeconsäure 380. Plumiera acutifolia 380. Santonsäure und Verwandte 381. Oxalensäure 383. Decarbonsäure 383. Pyruvinsäure 383. Zitrone- oder Atralinensäure 384.

### Alkaloïde.

**Allgemeines.** Reactionen 384. Nachweis 385. Vorkommen 385. Verhalten gegen Essigsäure-Anhydrid 385; gegen Jod 385. Schwefelwasserstoff 385.

**Alkaloïde des Opiums.** Opium 386. Narcotin, Cotarnin, drocotarnin 386.

**Alkaloïde der Chinarinden.** Spec. Drehungsvermögen 388. Cyanate der Chinaalkaloïde 389. Herapathit und andere jodide 389. Phenol und Chinaalkaloïdsalze 390. Chinin, chona Calisaya Ledgeriana 391. Chinineisenchlorid 391. Fl

aniss.

Chlorchinidid 391. Oxydation des  
Oxycinchonine 392. Cinchonidin

caloide 392. Aethyltheobromin 393.  
Hyoscyamus niger, Datura Stra-  
393. Caffein 393. Colchicin 393.  
Emetin 394. Erythrophloeum gui-  
virens 394. Jervin 394. Maismehl  
nalaan 394. Indischer Hanf und  
95. Piperin und Verwandte 395.  
Teratriu 396. Quant. Best. von Ve-  
Physostigmin 396.

Aloin 397. Betulin 397. Cotoin  
acutum L. 398. Koein 399. Ostru-  
rol 399.

Phyllocyanin 399. Chlorophyll 400.  
400. Schillerstoff von Atropa Bella-  
dophyllinenroth 401. Colein 401. Eu-  
seung 401. Lakmus 401. Mahonia  
säure 402.

us 402. Guajakharz 402. Oel von  
ne Californica 402. Tolubalsam 403

. Vicin 405.

im Thierkörper 405. Cholesterin  
. Gallenstoffe 406. Blut 408. Ei-  
innung 409. Leim 409. Milch 409.  
ella viridis 409. Fäulnissgifte 409.

Chemie.

en 411.

Wärme 418.  
rmeleitung in Gasen 419.

tarren 426.

Inhaltsverzeichnis.

**Apparate 441.**

**Vorlesungsversuche 443.**

**Literaturnachträge zu den früheren Jahrgängen 44**

**Autorenregister 445.**

**Sachregister 467.**

**Berichtigungen 487.**

---



## Verzeichniss der im Jahresbericht für (IV. Jahrgang) berücksichtigten Zeitschriften

- 1) The American Chemist edited by Chas. F. and W. I. Chandler. — New York, Bd. 7 und 8 . . . . .
- 2) Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard. — Leipzig und Heidelberg. Bd. 180. 181. 182. 183. 184 (Heft 1. 2) . . . . .
- 3) Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz, Berthiell. — Paris, Serie [5] Bd. 6 (Heft 4); Bd. 7. 8. 9 . . . . .
- 4) Archiv der Pharmacie von E. Reichardt. — Halle a. S. Serie [3], Bd. 8 u. 9 . . . . .
- 5) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle periode. — Genève. Bd. 55. 56. 57 . . . . .
- 6) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. — Berlin. Bd. 9 . . . . .
- 7) Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique. — Serie [2] Bd. 41 (Heft 6) Bd. 41 und 42 . . . . .
- 8) Bulletin de la société chimique de Paris. — Paris. Bd. 25 und 26 . . . . .
- 9) Chemisches Centralblatt von R. Arendt. — Leipzig. Jahrgang 1876 . . . . .
- 10) Chemical News, edited by W. Crookes. — London. Bd. 33 und 34 . . . . .
- 11) The Journal of the Chemical Society of London. — Serie [2] Bd. 13 Oct. Nov. Dec. (1875) Supplheft und 18 Bd. 1 u. 2 (Heft Juli, Aug., Sept., Oct., Nov.) . . . . .
- 12) Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. — Paris. Bd. 82 und 83 . . . . .
- 13) Polytechnisches Journal von E. M. Dingler. — Augsburg. Bd. 219. 220. 221. 222. . . . .
- 14) Gazzetta chimica italiana. — Palermo. Bd. 5 (Heft 9. 10) Bd. 6 . . . . .
- 15) Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften herausgegeben von der medicinisch naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig. Bd. 10 und Suppl. I und II . . . . .
- 16) Journal für practische Chemie, herausgegeben von J. C. C. Kolbe. — Leipzig. Bd. 13 und 14 . . . . .

lique, Journal des sciences pures et r. Quesneville. — Paris. Serie [3]	
. . . . .	Monit. scient.
Kgl. Academie zu München. Mathe- schaftliche Klasse. Jahrgang 1875 876 (Heft 1 und 2) . . . . .	Münch. Ber.
Mineralogie, Geologie und Paläonto- von G. Leonhard und H. R. Gei- Jahrgang 1876 . . . . .	N. J. Min.
der Pharmacie von L. A. Buchner. . . . . .	N. Rep. Ph.
tschrift für Russland, redigirt von St. Petersburg. Bd. 15 . . . . .	Pharm. Z. Russl.
urgh & Dublin Philosophical Magazine e; conducted by R. Kane und W. n. Serie [5] Bd. 1 und Suppl.; Bd. 2 v., Dec. u. Supplheft) . . . . .	Phil. Mag.
r und Chemie; von J. C. Poggen- Bd. 157. 158. 159. Ergänzungsbd. 7 . . . . .	Pogg. Ann.
oyal Society of London. — London. r. 171 bis 175) . . . . .	R. Soc. Proc.
of Sciences and Arts; conducted by I. D. Dana. — Neu Haven. Bd. 11. 12.	Sill. amer. J.
orscherversammlung zu Hamburg 1876 lichen Academie der Wissenschaften ; 1876 . . . . .	Tagbl. v. Wien. Anz.
mathematisch-naturwissenschaftlichen der Wissenschaften zu Wien. Abth. I. ) 73. 74 (Juni, Juli), Abth. II und . . . . .	Wien. Ber.
tische Chemie; herausgegeben von R. esbaden. Bd. 15 . . . . .	Z. anal. Ch.

# Unorganische Chemie.

## Allgemeines.

**Kältemischung.** Als sehr kräftige Kältemischung empfiehlt G. Witz <sup>1)</sup> gleiche Theile Schnee und käufliche Salzsäure zu vermischen, statt nach Pierre und Puchot <sup>2)</sup> 2 Theile Schnee auf 1 Theil Säure. Als die Salzsäure zuvor auf etwa  $-18^{\circ}$  abgekühlt worden war, gelang es leicht, Quecksilber zum Gefrieren zu bringen.

**Aetzfiguren an Krystallen.** L. Sohncke <sup>3)</sup> hatte die von F. Exner angewandte Methode der Anätzung von Krystallen für nicht geeignet zur Erzeugung von Aetzfiguren erklärt. Exner <sup>4)</sup> erwiderte hierauf, dass Diess auch gar nicht Zweck seiner Untersuchung gewesen wäre, sondern dass diese ihre Aufgabe vollkommen gelöst hätte, nämlich zu constatiren, wie die Löslichkeit nach verschiedenen Richtungen nicht auf gleiche Ursachen mit der Härte (Spaltbarkeit etc.) zurückzuführen sei. Von einer Anwendung seiner Verfahrungsweise zur Erforschung der Aetzfiguren könne gar nicht die Rede sein.

**Titration sauer reagirender Salze.** Nach C. Willgerodt <sup>5)</sup> lassen sich solche sauer reagirende normale Salze, welche also keinen durch Metall substituierbaren Wasserstoff mehr enthalten, durch ein Alkali titriren. Geprüft sind einige Salze des Aluminiums, ferner Chromalaun und das sauer reagirende Zinnsalz  $\text{SnCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ . Die Lösung wird mit Lakmus schwach roth gefärbt und die Normalalkalilauge aus einer Bürette zugefügt. Die entstehenden Niederschläge stören die Endreaction (Verschwinden des röthlichen Farbtones) nicht. Die Genauigkeit ist für technische Zwecke ausreichend.

**Wirkung von Salzlösungen auf Metalle.** A. Wagner <sup>6)</sup> hat seine Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Lösungen auf Eisen <sup>7)</sup> nun auch auf Kupfer, Zink, Blei, Zinn,

1) Compt. rend. 82, 329.

2) Compt. rend. 82, 45.

3) Pogg. Ann. 157, 329. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 39.

4) Pogg. Ann. 158, 319.

5) Dingl. pol. J. 220, 49.

6) Dingl. pol. J. 221, 259.

7) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 75.

Britanniametall, Messing und Neusilber ausgedehnt. Geprüft wurde der Einfluss von destillirtem Wasser, von den Lösungen der Chloralkalien, des Salmiaks, des Chlorammoniums; schwefelsauren und salpetersauren Kaliums, kohlensauren Natriums, Aetznatrons und des Kalkwassers. Die Metalle wurden in die Lösungen völlig eingetaucht und entweder von Zeit zu Zeit kohlensäurefreie Luft oder ein Gemenge von Luft und Kohlensäure hindurchgeleitet. Die Metalle sind als gleichgrosse und gleichdicke Blechstreifen verwendet und vor wie nach dem Versuch gewogen worden. Vf. stellte die Resultate in einer Tabelle zusammen.

Electrolytische Bestimmung von Metallen. Zur Bestimmung des Kupfers und anderer Metalle auf electrolytischem Weg hat Fr. Wrightson<sup>1)</sup> Versuche mitgetheilt, welche sich auf reine Kupferlösung beziehen, ferner auch auf Kupfer und Antimon, Kupfer und Nickel, auf Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Kobalt, sowie auf Kupfer- und Nickelbestimmung in einem Hüttenproducte und auch auf den Einfluss, welchen anwesendes Eisen auf die Bestimmung des Nickels übt.

Erd-Farben aus Pompeji. Die gelben Farben bestehen aus Ockerarten (mit Gyps oder Thon), die rothen sind gebrannte, eisenhaltige Thone. In den grünen Farbstoffen ist eine Eisen- oder Kupferverbindung mit Thon gemengt. Ein hellrothes Farbmateriel erwies sich als mit einem organischen, wohl thierischen Farbstoff gefärbter Thon. (P. Palmieri<sup>2)</sup>).

Versuche. Ueber die vom Vesuv im April 1876 zu Portici n. Resina ausgeworfene Asche. (P. Palmieri<sup>3)</sup>).

Ozonbildung beim Verstäuben des Wassers. G. Belluci<sup>4)</sup> hält die Ozonbildung für eine Folge der Reibung der Wassertheilchen, resp. der hiebei entstehenden Electricität. — Wasser, in welchem feste Substanzen gelöst sind, erzeugt mehr Ozon, als reines Wasser.

## Metalloide.

Wasserstoff. Wasserstoffentwicklung durch Zink und Kupfervitriol. Lothar Meyer<sup>5)</sup> beobachtete, dass eine Mischung von Kupfervitriolkrystallen, Zink und Wasser tagelang Wasserstoff entwickelte; während die Lösung nur Zinkvitriol, aber kein basisches

1) Z. anal. Ch. 15, 297.

2) Giorn. degli scavi di Pompei. Nuova serie 3, Nr. 25. Gaz. ch. it. 6, 39. Ausz.: Berl. Ber. 9, 345.

3) Paride Palmeri, Sulla cenere lan-

ciate del Vesuvio a Portici e a Resina. Napoli 1876.

4) Gaz. ch. it. 6, 88. Ausz. Berl. Ber. 9, 581.

5) Berl. Ber. 9, 512.



Salz enthielt, bestand der pulverförmige Niederschlag aus Kupfer und basischem Zinksulfat. Letzteres bildet sich bekanntlich auch aus Zinkvitriol und Zink ohne Anwesenheit von Kupfer, welches nur die Wirkung durch galvanischen Contact zu beschleunigen scheint. (In der That tritt weit lebhaftere Gasentwicklung ein, wenn man dem unter Zinksulfatlösung befindlichen granulirten oder staubförmigen Zink Kupferpulver beimengt. Ref.)

Entwicklung von Wasserstoff durch Pflanzen. (E. Pollacci <sup>1)</sup>).

Zur Reinigung des Wasserstoffs von Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens, Kohlenstoffs und Antimons lässt Eugen Schobig <sup>2)</sup> das Gas eine Waschflasche passiren, welche mit Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist. Arsenwasserstoff wird völlig zu Arseniat oxydirt und zurückgehalten; Antimonwasserstoff wird zu Antimon-oxyd und -säure, Phosphorwasserstoff zu Phosphat; Kohlenwasserstoff wird zu Kohlensäure, welche sich durch Natriumhydrat zurückhalten lässt; Schwefelwasserstoff wird vollkommen von einer alkalischen Permanganatlösung absorbirt. Zur Entfernung aller Verunreinigungen leite man das Wasserstoffgas in nicht zu schnellem Strom durch eine etwa 10 Cm. hohe, mit neutraler oder schwach schwefelsaurer Permanganatlösung gefüllte Wasserflasche und dann durch eine zweite, welche Natronlauge enthält. Auch der so gereinigte Wasserstoff reducirt neutrale Silbernitratlösung unter Abscheidung metallischen Silbers; reducirt aber auch für sich neutrale Permanganatlösung zu grünem Manganat (vielleicht unter dem Einfluss des Lichts).

Occlusion von Wasserstoff durch Kupfer. Gegenüber der Ansicht Johnson's, dass die Occlusion von Wasserstoff im Kupfer bei Elementaranalysen eine Fehlerquelle bilde, erklären J. L. W. Thudichum und H. W. Hake <sup>3)</sup>, dass dieser Fehler höchstens 0,025 Proc. betragen könne und sich ganz vermeiden lasse, wenn man das reducirte Kupfer nicht im Wasserstoff-, sondern im Kohlensäurestrom erkalten lasse.

Electrolyse des Wassers. Wird Magnesium nach einer Untersuchung von Emil Elsaesser <sup>4)</sup> in so verdünnte Schwefelsäure getaucht, dass nur noch geringe Wasserstoffentwicklung stattfindet, und man berührt dann das Magnesium mit einem ebenfalls in die Säure tauchenden Platindraht, so findet viel stärkere Gasentwicklung statt. Schaltet man eine galvanische Batterie ein, so dass

1) Gaz. ch. it. 6, 258.

2) J. pr. Ch. 14, 289.

3) Ch. News. 83, 218. Ch. Soc. J. 1876.

2, 251.

4) Berl. Ber. 9, 1818.

das Magnesium die Kathode bildet, so bleibt die Erscheinung die nämliche, doch wird stets — einerlei ob mit oder ohne Batterie — an der Anode nur halb so viel Gas, welches reiner Wasserstoff ist, entwickelt, als an der Kathode. Gleiches tritt ein, wenn statt verdünnter Schwefelsäure, verdünnte Magnesiumsulfatlösung benutzt wird, welche für sich mit Magnesium keine Gasentwicklung gibt; dabei scheidet sich an beiden Polen Magnesiumhydroxyd ab, während gleichzeitig ein basisches Salz entstanden sein muss.

Bei conc. Bittersalzlösung, welche für sich schon Magnesium angreift, schied sich kein Niederschlag ab und die Gasentwicklung war an beiden Polen etwa gleich. Um die Menge des gelösten Magnesiumhydroxyds bestimmen zu können, wurde der Versuch mit conc. Kaliumsulfatlösung und Magnesium wiederholt. Die erhaltenen Zahlen ergaben, dass eine dem im Voltameter entwickelten Wasserstoffe, sowie dem zur Kathode geführten Kalium (die Pole waren durch eine Thonwand getrennt) ziemlich genau entsprechende Menge Magnesium an der Anode in Lösung ging, während eine dem an der Anode entwickelten Wasserstoff entsprechende Menge Magnesium an der Anode oxydirt, aber nicht gelöst wurde. Die Entwicklung von Wasserstoff an beiden Polen lässt sich zur Zeit nur insofern erklären, dass durch die positiv electrische Ladung des Magnesiums, seine Affinität zum Sauerstoff so gesteigert wird, dass es ausser dem electrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff noch anderen Sauerstoff aufnimmt und dessen Wasserstoff frei macht.

Im Hinblick auf diese Arbeit bemerkt W. Beetz <sup>1)</sup>, dass er denselben Gegenstand schon früher behandelt habe und in der Hauptsache zu ähnlichen Resultaten gekommen sei. Das Verhältniss der an beiden Polen entwickelten Gasmengen sei jedoch bei verschiedenen Lösungen ganz variabel, und die Angabe Elsässer's, an der Anode werde immer nur halb soviel Wasserstoff abgeschieden als an der Kathode, hätte demnach nur für die zufällig angewandte Concentration Geltung. Den das Magnesium bedeckenden schwarzen Ueberzug hatte Beetz für ein Suboxyd erklärt, welches auch ausserhalb des Stromkreises Wasserstoff entwickelt und so die Quantität des zu messenden Gases beeinflusst.

Electrolyse des Wassers mit oxydirbaren Electroden. J. H. Gladstone und A. Tribe <sup>2)</sup> bedienten sich bei der Electrolyse ganz reinen Wassers der Electroden aus Zink, Blei, Eisen, Kupfer und Silber. Dabei entwickelte sich am positiven Pol kein Sauerstoff; die entstehenden Hydroxyde sind in Wasser etwas löslich

---

1) Berl. Ber. 10, 118.

2) Ch. News 33, 218. Ch. Soc. J. 1876. 2, 152.

und so entstand bald eine Lösung derselben, welche indess nach und nach zersetzt wird und einen Metallniederschlag am negativen Pol bewirkt.

Sättigen von Gasarten mit Wasserdampf. Hierüber wurden von H. C. Dibbits <sup>1)</sup> Versuche angestellt. Es ergab sich, dass durch Chlorcalcium getrocknetes Leuchtgas in Folge des Passirens einer nassen Gasuhr vollkommen mit Wasserdampf gesättigt war und ferner, dass Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist, beim Streichen durch Wasser oder über eine nicht allzu kleine Wasserfläche, bei einer Geschwindigkeit, die bis zu 30 Liter pro Stunde betragen kann, bei der Temperatur dieses Wassers sich vollkommen mit Wasserdampf sättigt. Vf. stellt schliesslich noch eine Tabelle über das Gewicht des Wasserdampfs in 1 Liter gesättigter Luft bei Temperaturen von  $-20^{\circ}$  bis  $+40^{\circ}$  auf, die nach den Spannungstabellen von Magnus und Regnault berechnet sind.

Versuche über das Trocknen feuchter Gase durch Chlorcalcium ergaben, dass auch die herrschende Temperatur von Einfluss ist. Bei einem System von Chlorcalciumröhren, durch welche chlorcalciumtrockene Luft geleitet wurde, gaben die wärmeren Röhren Wasser an die abgekühlten ab. Chlorcalcium trocknet ein Gas um so besser, je kälter es ist. Wenn z. B. Luft, welche bei einer gewissen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, bei derselben Temperatur über Chlorcalcium getrocknet wird, so enthält sie nach dem Trocknen bei  $0^{\circ}$  noch immer 6%, bei  $15^{\circ}$  noch 8% und bei  $30^{\circ}$  noch 11% der totalen Dampfmenge. 1 Liter Luft enthält somit nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei  $0^{\circ}$  noch 0,3, bei  $15^{\circ}$  noch 1,0 und bei  $30^{\circ}$  sogar noch 3,3 Milligr. Wasserdampf.

Concentrirte Schwefelsäure, welche nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol. (8,4%) Wasser enthält, trocknet bei allen Lufttemperaturen bis etwa  $25^{\circ}$  die Luft so vollständig aus, dass 100 Liter so getrockneter Luft an Phosphorsäure-Anhydrid nur noch etwa 0,0002 Gramm Wasser abgeben. Bei höheren Temperaturen trocknet concentrirte Schwefelsäure nicht mehr so vollständig, doch beträgt die Dampfmenge in 1 Liter getrockneter Luft viel weniger als 0,0001 Gramm.

Mit Phosphorsäure-Anhydrid wurden keine Versuche angestellt, indess ergab sich, dass die etwa von dieser Trockensubstanz nicht aufgenommene Wassermenge nur einen äusserst kleinen Bruchtheil eines Milligramms betragen kann.

Im Anschluss an Dibbits' Arbeit theilte auch C. Voit <sup>2)</sup> Versuche über das Trocknen der Luft mittelst Schwefelsäure mit.

Leimgehalt des Grundwassers. Nach Untersuchungen

---

1) Z. anal. Ch. 15, 121.

2) Z. anal. Ch. 15, 432.

Hermann Kämmerer's <sup>1)</sup> kann das schon früher von Lefort beobachtete Vorkommen von Leim in Kirchhofsbrunnenwässern auch bezüglich des Grundwassers im Allgemeinen nicht mehr bezweifelt werden. Als geeignetes Reagens hierfür erweist sich das Tannin, wobei jedoch die Gegenwart von Salzen etc. verzögernd einwirkt, sodass erst nach 24stündiger Einwirkung die Beurtheilung erfolgen darf. Jedes Wasser, welches durch Tannin erheblich getrübt wird, muss für gefährlich zum Gebrauch als Trinkwasser erachtet werden.

Ob die Trübung rasch oder langsam eintritt, ist gleichgültig, da das rasche Eintreten nicht auf grössere Leimmenge schliessen lässt.

Auf eine Abhandlung von E. Frankland <sup>2)</sup>, »on some points in the analysis of potable water« kann nur verwiesen werden.

Wasserstoffhyperoxyd. Mittelst der Schönbein'schen Methode kann man nach H. F. Storer <sup>3)</sup> in reinem Wasser, vollkommen frei von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen, die blaue Färbung hervorbringen. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Letztere Substanz wird immer gebildet, wenn Zink oder Cadmium mit Wasser gekocht werden. Das Hyperoxyd in sehr verdünnter wässriger Lösung ist nicht leicht bei Siedetemperatur zersetzbar, und, wie schon Schönbein erkannt hat, geht es mit den Wasserdämpfen über, und lässt sich in dem Destillat nachweisen. Um Salpetersäure nachzuweisen, wird also vorgeschlagen, die fragliche Substanz mit Wasser, welches ein wenig angesäuert ist, und Cadmium zu kochen. Unter diesen Umständen wird kein Wasserstoffhyperoxyd gebildet, und doch wird das salpetersaure Salz zu dem salpetrigsauren reducirt.

Angesäuerte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd löst nach T. Fairley <sup>4)</sup> feinzertheiltes Silber mit Leichtigkeit, und Gemische aus Wasserstoffhyperoxyd und Salzsäure lösen bekanntlich Gold und Platin. Hiernach erkläre sich auch die Wirkung feinzertheilter Metalle auf neutrales Wasserstoffhyperoxyd, indem sich nämlich zunächst Oxyd bilde, welches seinerseits durch das übrige Wasserstoffhyperoxyd wieder unter Sauerstoffentwicklung reducirt werde.

Natriumhyperoxyd bereitet Vf. durch Mischen von Natronlauge mit Wasserstoffhyperoxyd und Ausfällen mit Alkohol; die Krystalle haben die Formel  $\text{Na}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ .

Urannitrat oder -acetat liefert mit Wasserstoffhyperoxyd einen weissgelben Niederschlag von  $\text{UO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ . Die rationelle Formel dürfte indess  $\text{U}^3\text{O}^{12} + 6\text{H}^2\text{O}$  oder  $\text{UO}^6 \cdot 2\text{UO}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$  sein, da Al-

1) J. pr. Ch. 14, 322.

2) Ch. Soc. J. 1876, 1, 825.

3) Sill. amer. J. 12, 176.

4) Ch. News. 33, 237.

kalien eine dem entsprechende Zersetzung bewirken. Auch das wasserfreie Tetroxyd  $\text{UO}^4$  wurde dargestellt; desgl. die Salze  $(\text{NH}^4)^2\text{U}^2\text{O}^{10} + 8\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{Na}^4\text{UO}^9 + 8\text{H}^2\text{O}$ .

**Chlor.** Zur Darstellung von Chlor schlug Townsend<sup>1)</sup> vor, Salzsäuregas mit Luft gemengt bei 92° bis 150° über eine Mischung aus gleichen Theilen Braunstein und Magnesia zu leiten oder über Ziegelstücke, welche mit Lösung von Manganchlorid und Chlormagnesium getränkt sind.

Ueber Chlorbereitung nach Deacon berichtete Robert Hasenclever<sup>2)</sup>. Während das Weldon'sche Verfahren sich immer mehr einbürgert, hat man wohl nirgends dauernd zufriedenstellende Resultate nach Deacons Prozess erhalten. Die Abnahme des Chlorgehalts in dem Gasstrom scheint ihren Grund in der Anwesenheit von Schwefelsäure im Chlorwasserstoffgas zu haben, da bei guter Wirkung das chlorhaltige Gas frei von Schwefelsäure ist, aber bei geringem Chlorgehalt solche enthält. Auch zeigten sich die Thonkugeln weit reicher an Schwefelsäure als dem Kupfersulfat entspricht. Fabriken, welche nur die Pfannengase, nicht aber das an Schwefelsäure reichere Chlorwasserstoffgas des Calcinirofens benutzten, konnten weit länger mit dem Apparate arbeiten. H. beabsichtigt in seiner Fabrik die Schwefelsäure zuvor vom Salzsäuregas durch Absorption zu trennen.

Konrad Jurisch<sup>3)</sup> analysirte die mit Kupferlösung getränkt gewesenen Thonkugeln, welche beim Deacon'schen Chlorgewinnungsprozess gedient hatten. Es schien auch ihm die Anhäufung von Schwefelsäure besonders schädlich für die längere Brauchbarkeit der Thonkugeln zu wirken. Ein directer, im Kleinen ausgeführter Versuch, bei welchem Schwefelsäure zugeleitet wurde, gab den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht, welche auch von Hasenclever und Sartori ausgesprochen worden war.

Zur Erzeugung von Chlorsubstitutionsproducten organischer Verbindungen lässt Damoiseau das Chlor bei Gegenwart poröser Kohle auf die betreffenden Verbindungen einwirken. Melsens<sup>4)</sup> fügt hinzu, er habe bereits früher mitgetheilt, dass sich bei Gegenwart poröser Kohle Chlor im Dunkeln und in der Kälte mit Wasserstoff vereinige.

Verdrängung des Chlors durch Brom. A. Potilizin<sup>5)</sup> hat Versuche angestellt über die Verdrängung des Chlors durch Brom aus den Chlorverbindungen der Elemente, welche Mende-

1) Dingl. pol. J. 221, 93.

2) Berl. Ber. 9, 1070. Siehe auch Dingl. pol. J. 222, 253.

3) Dingl. pol. J. 221, 356; 222, 366, 567.

4) Compt. rend. 88, 145.

5) Berl. Ber. 9, 1025.

lejeff zur 1, 2, 3, 4 und 8ten Gruppe rechnet. Die Operation wurde in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt, welche bis zum Schmelzpunkt des Zinks erhitzt wurden. Aus den Versuchen ergab sich, dass die Procente des durch Brom verdrängten Chlors, welche beide in Molecülverhältnissen genommen wurden, bei allen Elementen der nämlichen Gruppe, den Atomgewichten direct proportional sind. Bezüglich der theoretischen Schlüsse muss auf die citirte Quelle verwiesen werden.

Zur Unterscheidung von Chlor-, Brom- und Jodsilber vor dem Löthrohr empfiehlt V. Goldschmidt<sup>1)</sup> das Schwefelwismuth, welches aus Wismuth und Schwefel durch Zusammenschmelzen leicht zu erhalten ist. Das Haloidsilber legt man in eine Vertiefung auf Holzkohle, überdeckt mit Schwefelwismuth und richtet die Löthrohrflamme darauf. Jodsilber gibt einen schön rothen, Bromsilber einen gelben und Chlorsilber einen weissen Beschlag von Jod- resp. Brom- oder Chlorwismuth. Statt auf Kohle lässt sich die Reaction auch mit Leichtigkeit in einem beiderseits offenen Glasröhrchen ausführen.

Chlorwasserstoff. Hydrat desselben. Concentrirte Salzsäure scheidet selbst bei  $-30^{\circ}$  keine Krystalle ab, wohl aber, nach Angabe J. Pierre's und Ed. Puchot's<sup>2)</sup>, sobald ein Chlorwasserstoffgasstrom hindurchgeleitet wird, wobei sich die Temperatur auf  $-18^{\circ}$  constant erhält. Stets zeigte sich zuvor ein tieferes Sinken der Temperatur und nachheriges plötzliches Steigen auf  $-18^{\circ}$ , also eine Art Ueberschmelzung oder Uebersättigung. Die Krystalle verlieren leicht Chlorwasserstoffgas, scheinen aber die Zusammensetzung  $\text{HCl} + 2\text{H}^{\circ}\text{O}$  zu besitzen.

Für Kältemischung aus Schnee und Salzsäure geben die Vff. das Verhältniss 2 Theile Schnee und 1 Theil käufliche Salzsäure an, wobei die Temperatur auf  $-32^{\circ}$  fällt.

Chlorwasserstoff und Sulfate. Die Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Sulfate besprach C. Hensgen<sup>3)</sup>. Bekanntlich hat Thomsen das alte Dogma, Schwefelsäure sei eine stärkere Säure als Salzsäure, widerlegt, indem er zeigte, dass bei gleichen Aequivalenten letztere der ersteren in verdünnter Lösung  $\frac{2}{3}$  der Basis entzieht. Trocken es Salzsäuregas, welches über Kaliumsulfat geleitet wird, greift dasselbe bei  $100^{\circ}$  schwach an, bei  $360^{\circ}$  liess sich nach mehrstündiger Einwirkung im vorgelegten Wasser schon eine wägbare Menge an Schwefelsäure nachweisen. Etwas unter Dunkelrothgluth

1) Z. anal. Ch. 15, 338.

2) Compt rend. 82, 45.

3) Berl. Ber. 9, 1671.



wurde das Salz quantitativ zersetzt in Chlormetall und freie Schwefelsäure.

Wasserfreies Natriumsulfat verhält sich ebenso. Das Salz  $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$  geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome von Chlorwasserstoff vollständig in Chlornatrium über. Es schmilzt zuerst unter Temperaturerniedrigung ( $-17^\circ$ ), dann steigt die Temperatur und bleibt bei  $53$  bis  $55^\circ$  stehen. Dabei scheidet sich Chlornatrium als Pulver aus. Erwärmen beschleunigt die Reaction.

Wasserfreies Lithiumsulfat verhält sich wie das analoge Natriumsalz; die Verbindung  $\text{Li}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$  wird auch bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. Calcium-, Barium- und Strontiumsulfat werden gleichfalls bei Dunkelrothgluth in Chloride überführt, wie schon Boussingault<sup>1)</sup> gefunden hatte.

Ueber Einwirkung von Chlor auf Silbersuperoxyd siehe bei Silber.

#### Reduction der Chlorate und Jodate.

Kaliumchlorat und -jodat werden nach H. Eccles<sup>2)</sup> durch das Kupfer-Zink-Paar vollkommen reducirt, sodass diese Reaction als Basis einer quantitativen Bestimmung dienen kann. Ueberchlorsaures Kalium wird dagegen gar nicht verändert.

Reinigung von Kaliumperchlorat. Da überchlorsaures Kalium durch Salzsäure nicht zersetzt wird, empfiehlt G. Schacherl<sup>3)</sup> zur Reinigung das rohe Perchlorat einige Stunden auf dem Wasserbad mit concentrirter Salzsäure zu erwärmen, von der Flüssigkeit zu trennen, kalt auszuwaschen und umzukrystallisiren. Beigemengtes Chlorat wird durch diese Behandlung zerstört.

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Chlorkalium und Kaliumchlorat oder bei Zersetzung des letzteren durch Salzsäure bildete sich keine Ueberchlorsäure, wie durch Versuche constatirt wurde.

Die Mengenverhältnisse der bei diesen Reactionen austretenden Gase (Unterchlorsäure und Chlor nach Pebal), welche bei verschiedener Concentration oder Quantität der Säure auftreten, wurden eingehend studirt. Aus den Versuchen ergibt sich, dass die primäre Einwirkung der Salzsäure auf Kaliumchlorat nach der Gleichung  $\text{KClO}^3 + 2\text{HCl} = \text{ClO}^2 + \text{Cl} + \text{KCl} + \text{H}^2\text{O}$  erfolgt, und dass das häufig beobachtete Auftreten von mehr als 1 Vol. Chlor auf 2 Vol. Unterchlorsäure nur einer secundären Einwirkung der Salzsäure auf bereits gebildete Unterchlorsäure zuzuschreiben ist.

1) Compt. rend. 78, 593.

1876, 1, 856.

2) Ch. News. 33, 156. Chem. Soc. J. 3) Ann. Ch. 182, 193.

**Brom.** Rudolf Wagner <sup>1)</sup> hat seine Besprechung der Verwendbarkeit des Broms bei technischen und analytischen Arbeiten weiter fortgesetzt.

Bromhydrat versuchte W. Alexeyeff <sup>2)</sup> bei  $-5^{\circ}$  zu trocknen, was jedoch nicht gelang, da bereits bei dieser Temperatur Zersetzung der Verbindung eintrat. Aller Wahrscheinlichkeit komme Letzterer die Zusammensetzung  $\text{Br} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$  zu. (Gründe sind nicht angegeben. Ref.)

Zur Darstellung von Bromwasserstoffgas empfiehlt A. Bertrand <sup>3)</sup> 100 Gr. Calciumbromid, 50 Gr. Wasser und 100 Gr. Schwefelsäure zu erwärmen. Nur anfangs treten Spuren von Brom auf, was bei Anwendung von Bromkalium in stärkerer Masse der Fall ist. Vf. schlägt auch vor 100 Gr. Bromkalium mit 100 Gr. syrupdicker Phosphorsäure und 300 Gr. Wasser vermischt anzuwenden. (Die Ersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorsäure ist übrigens schon vor langer Zeit vorgeschlagen worden. Ref.)

Bromwasserstoff aus Brom und Schwefelwasserstoff. Trocken Brom setzt sich mit trockenem Schwefelwasserstoff rasch und vollständig zu Bromwasserstoff und flüssigem Bromschwefel um.

Letzterer wird nach Alex. Naumann <sup>4)</sup> durch Schwefelwasserstoff fernerhin nur sehr träge angegriffen; allmählig verwandelt er sich in eine undurchsichtige, zähe, dann dunkelgelbe, feste Masse, welche Brom und Schwefel enthält. Auf in Wasser gelöstes Brom ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs glatt und unbegrenzt. Nachdem sich die überschüssiges Brom enthaltende Flüssigkeit mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht letzterer in dem Maasse, in welchem er sich bildet, was allein von der Stärke des Schwefelwasserstoffstroms abhängt. Diese Reaction lasse sich daher auch zur Herstellung eines stetigen Stroms von Bromwasserstoffgas oder einer concentrirten Lösung dieses Gases verwenden.

Ueberbromsäure. Die frühere Angabe Hermann Kämmerer's, dass durch Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure Ueberbromsäure entstände, fand R. W. Emerson Mac-Ivor <sup>5)</sup> nicht bestätigt und auch M. Pattison Muir, der selbst angegeben hatte <sup>6)</sup>, dass Ueberbromsäure entsteht bei Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure, erklärt diese Angabe nun für unrichtig <sup>7)</sup> und bemerkt, dass man Ueberbromsäure auch nicht erhalte, wenn man

1) Dingl. pol. J. **219**, 544.

2) Berl. Ber. **9**, 1025.

3) Compt. rend. **82**, 96.

4) Berl. Ber. **9**, 1574.

5) Ch. News. **33**, 35.

6) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 15.

7) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 469.



nach K ä m m e r e r's Vorschlag zu dem Gemisch von  $\text{HClO}_4$  und Brom, Silbercarbonat füge und das entstandene Silbersalz zersetze.

**Jod.** Nachweisung in Pflanzen etc. Ad. Chatin<sup>1)</sup>, welcher früher in den Eisenerzen, im Wasser, den Pflanzen, Thieren etc. die Anwesenheit geringer Mengen von Jod nachgewiesen hatte, gibt nun eine ausführliche Darlegung der von ihm eingehaltenen Concentrationsmethode, da es anderen Forschern zum Theil nicht gelang, die Angaben des Vf. bestätigt zu finden.

Monobromjod,  $\text{IBr}$ , welches R. W. Emerson Mac Ivor<sup>2)</sup> bei Einwirkung von Brom auf  $\text{SbJ}^3$  erhielt, ist eine schwarze, krystallinische Substanz, welche freiwillig unter Bildung von sternförmigen Gruppen platte Krystalle sublimirt. Diese Letzteren sind im reflectirten Licht schwarz, im durchgelassenen Licht roth.  $\text{JBr}$  schmilzt bei  $42^\circ \text{C}$ . Bei  $80$  bis  $82^\circ$  beginnt es zu sieden, wobei  $\text{JBr}^3$  übergeht, während das Thermometer auf  $110$  bis  $120^\circ$  steigt; dann geht  $\text{IBr}$  über und ein Rückstand von Jod bleibt in der Retorte. Jodtribromid,  $\text{JBr}^3$ , ist eine rothbraune, bei  $80$  bis  $82^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck theilweise zersetzt unter Bildung von freiem Brom,  $\text{JBr}$  und freiem Jod.

Jodsäure. Soll sämtliches Jod durch Chlor in Jodsäure übergeführt werden, so müssen auf 1 Th. Jod 20 Th. Wasser zugefügt werden. Sonst entsteht Chlorjod. (G. Sodini<sup>3)</sup>.)

**Fluor.** Ueber Fluormineralien von Ivitule (Grönland) lieferte A. E. Nordenskiöld<sup>4)</sup> krystallographische und chemische Untersuchungen. An der citirten Stelle wird noch weiter Bericht erstattet über eine grosse Zahl von Mineralien Schwedens, die theils neu aufgefunden, theils eingehender studirt worden waren. Es kann hier nur darauf verwiesen werden.

Pachnolith nannte A. Knop ein gemeinschaftlich mit Kryolith vorkommendes Mineral Grönlands, welches identisch ist mit einem in grossen würfelförmlichen Krystallen oder krystallinischen Massen beobachteten farblosen Mineral, das F. Wöhler<sup>5)</sup> neuerdings untersucht hat. Die Analyse ergab, dass der Pachnolith als ein Kryolith betrachtet werden kann, in welchem  $\frac{2}{3}$  des Natriums durch Calcium ersetzt sind.

**Sauerstoff. Ozon.** Zum Nachweis und zur Bestimmung des atmosphärischen Ozons verwendet Marié-Davy<sup>6)</sup> ein Gemenge von Jodkalium und arsenigsauerm Kalium, durch dessen Lösung die zu prüfende Luft hindurchstreicht. Sind zwei solcher Absorptions-

1) Compt. rend. 82, 128.

2) Ch. Soc. J. 1876, 1, 330.

3) Gaz. ch. it. 6, 321. Berl. Ber. 9, 1126.

4) Berl. Ber. 9, 858.

5) Ann. Ch. 180, 231.

6) Compt. rend. 82, 900.

gefässe hinter einander angebracht, so wird schon im ersten alles Ozon zurückgehalten. Der Titer der Arseniklösung ist bestimmt und wird nach Verlauf einer bestimmten Zeit abermals gestellt. Bezüglich der Ausführung des Versuchs sei auf das Original verwiesen.

Frisch gepflückte Ahornblätter, welche E. Griessmayer<sup>1)</sup> mit Wasser zerrieben hatte, gaben sowohl mit Guajak tinktur Ozonreaction, als auch Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd, (saures Kaliumpermanganat wurde rasch entfärbt). Die Flüssigkeit schien keinen Traubenzucker zu enthalten, da zwar Fehling'sche Lösung und alkalische Indigolösung rasch reducirt wurden, aber basisches Wismuthsalz nicht reagirte. Am nächsten Morgen war kaum noch Ozon, wohl aber Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar.

Hinsichtlich des Prioritätsrechts über die Reduction der Nitate durch Bacterien, gibt G. an, dass bereits Schönbein diese Umwandlung beobachtet habe.

Hieran anknüpfend erinnert Ed. Schaeer<sup>2)</sup> an die Arbeiten Schönbeins und erklärt sich bereit, auf Verlangen an die Interessenten ein chronologisch geordnetes Verzeichniss der bezüglichen Abhandlungen Schönbeins zur Orientirung zu übersenden.

**Schwefel.** Zur Gewinnung des Schwefels aus Gyps und Glaubersalz bei der Glasfabrikation machte O. Schott<sup>3)</sup> den Vorschlag, statt des kohlensauren Kalks: Gyps, Sulfat, Kieselsäure und Kohle bei hoher Rothgluth so lange zu erhitzen, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Die bei diesem Prozess entwickelte schweflige Säure wird in Bleikammern in Schwefelsäure überführt. Die gesinterte Masse wird herausgekrückt und zerkleinert; als »Rohglas« würde sie das der Glasfabrikation zu Grunde liegende Rohmaterial sein.

Zur Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies hat P. W. Hofmann<sup>4)</sup> einige Versuche angestellt.

Leitet man z. B. Schwefligsäure-Anhydrid, welches durch Verbrennen des Kiesel- erzeugt wird über glühende Kohle, so wirkt diese reducirend und es destillirt Schwefel über. Diese Umsetzung ist indess im Grossen nur sehr unvollkommen. Besser ist Schwefelcalcium, welches sich in jenem Gasstrom unter Destillation von Schwefel in schwefelsaures Calcium verwandelt, das seinerseits durch Glühen in Leuchtgas oder mit Kohle wiederum zu Schwefelcalcium regenerirt werden kann. Schwefelbarium, -natrium und -kalium verhalten sich ganz analog.

1) Berl. Ber. 9, 835.

2) Berl. Ber. 9, 1068.

3) Dingl. pol. J. 221, 142.

5) Dingl. pol. J. 220, 332. 215, 239.  
Pharm. Z. Russl. 15, 330.

Modifikationen des Schwefels. D. Gernez <sup>1)</sup> hat seine Untersuchung <sup>2)</sup> über den Uebergang der verschiedenen Krystallformen des Schwefels fortgesetzt.

Aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnener Schwefel wurde geschmolzen und zeigte bei ruhiger Abkühlung die Erscheinung des Ueberschmelzens in hohem Grad. Durch Berührung der Aussenwand des Gefässes mit einem kalten Gegenstand beginnt innen an der abgekühlten Stelle alsbald eine Krystallisation, die um so rascher fortschreitet, je tiefer die Temperatur des überschmolzenen Schwefels ist. Hatte man zuvor einen Glasstab in dem flüssigen Schwefel vor dessen Abkühlung stehen lassen, so lässt sich die Krystallisation durch Reiben der Gefässwand mit dem Glasstab alsbald veranlassen. Die über 60° bis zur Schmelztemperatur des Schwefels gebildeten Krystalle sind Prismen. Diese Form repräsentirt daher den Gleichgewichtszustand bei der genannten Temperatur, weil sie ganz von selbst entsteht. Bringt man einen octaëdrischen Schwefelkrystall in die überschmolzene Masse, so entstehen octaëdrische Krystalle, welche jedoch viel langsamer wachsen als die prismatischen; offenbar entwickelt sich bei der Bildung ersterer mehr Wärme. Der Versuch lässt sich bequem in einer 1 Cm. weiten U-Röhre ausführen, in welcher man den Schwefel schmilzt. Die Röhre wird hierauf in siedendes Wasser getaucht, während ihre Oeffnungen zum Schutz gegen Staub mit Papier bedeckt sind. Der Schwefel bleibt fortwährend flüssig; lässt man hierauf in den einen Schenkel einen octaëdrischen Krystall und späterhin in den anderen einen prismatischen Schwefelkrystall fallen, so füllt sich der eine Schenkel mit octaëdrischen und der andere mit prismatischen Schwefelkrystallen; sobald in der Röhrenbiegung die octaëdrischen Krystalle den prismatischen bis zur Berührung entgegenwachsen, werden letztere sofort undurchsichtig und weisslich.

Octaëdrischer Schwefel schmilzt bei 113°, wenn er sehr kleine Partikel bildet, etwas grössere Stücke zeigen die merkwürdige Erscheinung, dass sobald sie oberflächlich geschmolzen sind, der Schwefel im Innern sich in mikroskopische Prismen verwandelt, in Folge dessen die bereits geschmolzene Masse wieder fest wird. Diese Erscheinung tritt nur bei einer 117,4°, den Schmelzpunkt des prismatischen Schwefels, nicht überschreitenden Temperatur ein.

Die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen bildet das Thema einer Dissertation Otto Schumann's <sup>3)</sup>. Die Einleitung bespricht die chemische Affinität und die Versuche diese zu bestimmen; hierauf folgt eine Literaturzusammen-

---

1) Compt. rend. 88, 217.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 19.

3) Inaug.-Dissertation vorgelegt der Universität Tübingen. (H. Laupp) 1877.

stellung über die Einwirkung des Wasserstoffs auf Sulfate, des Wasserdampfs auf glühende Metallsulfide und des Schwefelwasserstoffs auf einige Oxyde. Vf. berichtet dann seine eigenen Versuche über diese drei Reactionen bei einer grossen Zahl von Verbindungen und stellt die Resultate sammt denjenigen früherer Beobachter nach den Elementen geordnet in eine Tabelle zusammen, aus welcher sich auch mancherlei Beziehungen zwischen dem Verhältniss der Affinität der Metalle zum Schwefel und zum Sauerstoff mit der Grösse ihres Atomgewichts erkennen lassen. Die Affinität zum Schwefel fällt von K, Na Cu zum Silber; steigt von Mg, wo sie fast Null ist, zu Ca, Zn, Sr, Cd zum Baryum und fällt wieder bei Hg. Al bietet ein Minimum der Affinität zum Schwefel. Diese steigt von Sn zu Pb und As und ist wieder geringer bei Sb und noch mehr bei Bi. Calcium zeigt wieder ein Minimum der Affinität, während dieselbe bei Mn, Fe, Co und Ni wieder gross ist. Vergleicht man die hierbei auftretenden Maxima der Affinität zum Schwefel mit den Maximis der Curve, welche entsteht, wenn man die Atomgewichte auf die Abscissen und die Atomvolumina auf die Ordinaten-Halbaxe aufträgt, so zeigt sich vollständige Uebereinstimmung. Es folgt hieraus, dass so weit die Beobachtungen reichen, bei den Elementen mit dem grössten Atomvolum auch das Verhältniss der Affinitäten derselben zu Schwefel und Sauerstoff ein grösstes ist.

Ueber R. Weber's <sup>1)</sup> Schwefelsesquioxid und die Verbindung  $\text{SeSO}^3$  haben wir früher berichtet <sup>2)</sup>.

Sulfurylchlorür. Ed. Dubois <sup>3)</sup> studirte die Einwirkung verschiedener Stoffe auf Sulfurylchlorür,  $\text{SO}^2\text{Cl}^2$ ; zunächst diejenige des Wassers und die der Schwefelsäure und discutirt dann die Constitution des Sulfurylchlorürs; die unsymmetrische Formel der Schwefelsäure  $\text{HO}_\text{S}_\text{O}_\text{O}_\text{OH}$ , welche vielfach angenommen wird, setzt die Existenz zweier isomerer Chlorüre voraus, während die symmetrische Structur nur ein symmetrisches Chlorür  $\text{Cl}_\text{O}_\text{S}_\text{O}_\text{Cl}$  verlangt. Vf. bringt einige Gründe, welche letztere Formel als die wahrscheinlichere gelten lassen, indess ist die Untersuchung, auf welche hier verwiesen werden muss, noch nicht abgeschlossen. Weiterhin berichtet Vf. über die Einwirkung des Sulfurylchlorürs auf Hexylwasserstoff, Toluol, Naphthalin und Terpentinöl. Im Allgemeinen erscheint das Sulfurylchlorür als ein sehr bequemes Agens für Chlorirungen.

Polythionsäuren. Ueber die Tetra- und die Trithionsäure handelt eine umfangreiche Arbeit Walther Spring's und

1) Phil. Mag. [5], 1, 398.

3) Bull. Acad. Belg. 42, 126.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 14, 15.

A. Levy's <sup>1)</sup>. Wie durch verschiedene Oxydationsmittel (Jod, Baryumhyperoxyd und Säure) die Hyposulfite in Tetrathionate überführt werden, so wirken auch Kaliumpermanganat in gleicher Weise. Ebenso verläuft der Prozess bei Anwendung einer Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure, oder bei Einwirkung von Hypochloriten, von Chlor und Brom. Weiterhin werden die verschiedenen Bildungsweisen der Trithionsäure besprochen. Hervorzuheben ist, dass Schwefelsäure in der Lösung eines Hyposulfits zunächst  $\text{H}^2\text{S}$ , später aber  $\text{SO}^2$  entwickelt und dabei eine grosse Menge Trithionat bildet. Alle nicht oxydirende Säuren wirken in gleicher Weise. Nach 12 Stunden neutralisirt man mit Kaliumcarbonat, filtrirt und fällt das Kaliumtrithionat durch Alkohol.

Dithionate lösen Schwefel auf und gehen hierdurch, wenn auch langsam in Trithionate über. Von allen Polythionsäuren ist in wässriger Lösung wenigstens die Trithionsäure die stabilste. Penta- und Tetrathionate gehen leicht unter Schwefelabgabe, Dithionate unter Schwefelaufnahme in Trithionate über.

Imidosulfonsäure. Aus trockenem Ammoniak und Schwefelsäure-Anhydrid erhielt H. Rose zwei Verbindungen, von welchen die erste, ein weisses, lösliches Pulver, nur wenig Schwefelsäure-Reaction zeigt, die zweite krystallisirte dagegen gar nicht. Jaquelin und Woronin geben abweichende Formeln für die von ihnen erhaltenen Producte. Emil Berglund <sup>2)</sup> erhielt aus Chlorschwefelsäure,  $\text{HOSO}^2\text{Cl}$ , durch Einwirkung von Ammoniak das Ammoniumsalz einer Säure  $\text{HO-SO}^2\text{-NH-SO}^2\text{-OH}$ , Imidosulfonsäure. In dieser Säure soll auch das H Atom der NH-Gruppe durch Metalle vertreten werden können und nennt Vf. derartige Salze im Gegensatz zu den gewöhnlichen, neutral genannten Salzen: basische;  $\text{R}^2\text{O}^2(\text{SO}^2)^2\text{NH}$  und  $\text{R}^2\text{O}^2(\text{SO}^2)^2\text{NR}$ , sind die beiden Reihen von Salzen jener Säure. Das neutrale Kaliumsalz ist identisch mit dem disulfammonsäuren Kalium von Claus, welcher seiner Verbindung nur 2 At. Wasserstoff zuviel vindicirt. Auch eine Quecksilberimidosulfonsäure,  $\text{H}^4\text{O}^4(\text{SO}^2)^4\text{N}^2\text{Hg}$ , hat Vf. dargestellt und viele ihrer Salze beschrieben.

Amidosulfonsäure. Das Bariumsalz der Amidosulfonsäure,  $\text{BaSO}^3\text{NH}^2$ , erhielt Emil Berglund <sup>3)</sup> durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Bariumimidosulfonats bis zum Eintreten saurer Reaction, Uebersättigen mit Barytwasser und Kochen bis zur Austreibung des Ammoniaks. Dann filtrirt man, fällt das überschüssige Barium durch

1) Bull. Acad. Belg. 42, 103.

25, 452.

2) Berl. Ber. 9, 252. Bull. soc. chim. 3) Berl. Ber. 9, 1896.

Kohlensäure, filtrirt nochmals und dampft ein. Das Salz ist wasserfrei und bildet seideglänzende Nadeln.

Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid in Röstöfen. Eine Abhandlung A. Scheurer-Kestner's über die Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid bei der Röstung von Pyriten, war von Friedr. Bode<sup>1)</sup> kritisirt worden. A. Scheurer-Kestner<sup>2)</sup> antwortete nun in ausführlicher Weise.

Darstellung reinen Schwefelsäure-Anhydrids. Die Darstellung wirklich reinen Schwefelsäure-Anhydrids ist nach Rudolph Weber<sup>3)</sup> sehr schwierig. Das rohe Anhydrid wird mehrfach, zuletzt in zugeschmolzenen Knieröhren destillirt. Man erhält ein nur theilweise bei gelindem Erwärmen schmelzendes Product, in welchem sich weisse Flocken befinden; die durch Schmelzen erhaltene Flüssigkeit ist von diesen Flocken zu trennen und bildet das reine Anhydrid. Dasselbe bildet bei milder Lufttemperatur eine farblose Flüssigkeit, die bei langsamem Erkalten zu langen, klaren, prismatischen Krystallen erstarrt, welche von den weissen, asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen sog. Anhydrids ganz verschieden sind. Schmp. ist  $14,8^{\circ}\text{C}$ . Siedep.  $46,2^{\circ}\text{C}$ . bei 337,6 paris. Lin. Barometerst. Spec. Gew. 1,940 bei  $16^{\circ}\text{C}$ . Vf. widerspricht der Ansicht, als existire das Anhydrid in verschiedenen, isomeren Zuständen; die früher dafür gehaltenen Producte seien durch hydratische Verbindungen verunreinigt gewesen. Der weisse asbestartige, unschmelzbare Körper entsteht aus dem Anhydrid durch geringe Wasseraufnahme aus rohem Anhydrid und englischer Schwefelsäure kann ein Gemisch hergestellt werden, welches bei gewöhnlicher Temperatur gerade noch flüssig ist. Durch Abkühlen auf 8 bis  $10^{\circ}$  scheiden sich alsdann spiessige Krystalle aus von der Formel  $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot 3\text{SO}^3$  oder  $\text{H}^2\text{S}^4\text{O}^{13}$ ; dieses neue Hydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Bei mehr Schwefelsäure bilden sich blättrige Krystalle des Mitscherlich'schen Hydrats, dessen Formel als  $\text{H}^2\text{SO}^4 \cdot \text{SO}^3$  oder  $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$  gefunden wurde.

Schwefelsäure-Quellen auf dem Porjäär Búdösberge und die Búdöshöhle. Anton Fleischer<sup>4)</sup> untersuchte die zwischen Háromsrék und dem Fehérer Comitát gelegenen Quellen, deren Wasser mit Zuckerpulver eingedampft, letzteres bedeutend schwärzen. Die Quellen enthalten somit freie Schwefelsäure; ferner noch Thonerde, Eisenoxydul und wenig Kalk. Die in der erwähnten Höhle enthaltenen Gase bestehen aus Luft, Kohlensäure und wenig Schwefelwasserstoffgas. Die Wände dieser Höhle sind theilweise mit Schwefel

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 13.

2) Bull. soc. chim. 25, 168.

3) Pogg. Ann. 159, 313.

4) Berl. Ber. 9, 995.



überkleidet, während diejenigen einer anderen, nahegelegenen Höhle mit Alaunkrystallen überdeckt sind.

Apparat zur Erklärung der Schwefelsäurefabrikation. Hermann Kämmerer<sup>1)</sup> beschreibt einen derartigen Vorlesungsapparat, welcher sich von dem bekannten Apparate der Lehrbücher (z. B. Gorp-Beranez, Graham-Otto etc.) dadurch unterscheidet, dass in jede der horizontal an einander gereihten Kugeln Wasserdampf eingeleitet und Luft mit einem Blasbalg eingeblasen werden kann.

Rauchende Schwefelsäure. R. Messel und W. Squire<sup>2)</sup> beschrieben ein Verfahren zur Bereitung rauchender Schwefelsäure, welches dem Winkler'schen<sup>3)</sup> hinsichtlich des Prinzips völlig gleicht. Der Dampf gewöhnlicher Schwefelsäure wird durch eine weissglühende Platinröhre geleitet und zerfällt so in  $\text{SO}_2$ , O und Wasserdampf; letzterer wird durch Condensation und durch Passiren eines mit schwefelsäurehaltigen Coaksstücken gefüllten Gefässes entfernt. Die Gase gelangen dann in eine schwach glühende Platinröhre, die mit platinirtem Asbest angefüllt ist, wodurch sie sich zu Schwefelsäure-Anhydrid Dampf vereinigen. Letzterer wird nun in gewöhnliche, concentrirte Schwefelsäure geleitet.

Selen. Vorkommen. In dem Silber der Scheideanstalten findet sich häufig Selen, welches die guten Eigenschaften des Silbers in hohem Grade beeinträchtigt. Das Selen stammt aus der zum Affiniren angewandten Schwefelsäure, welche oft aus Selen-haltigen Pyriten dargestellt wurde. Die Affineure haben daher ein grosses Interesse daran, nur Selen-freie Säure zu verwenden. (H. Debray<sup>4)</sup>.)

Atomgewicht des Selens. Otto Pettersen und Gustav Ekman<sup>5)</sup> bemühten sich durch Analyse verschiedener Selenverbindungen das noch ungenau bekannte Atomgewicht des Selens zu ermitteln. Indess gelang es nur durch Reduction von seleniger Säure genaue Zahlen zu erhalten. Durch Glühen von selenigsaurem Silber und Wägen des rückständigen Silbers resultirte  $\text{Se} = 79,01$ . Mehr Zutrauen verdiene die Reduction der selenigen Säure mittelst Schwefligsäuregas, welche als Mittel von 5 Bestimmungen  $\text{Se} = 79,08$  ergab. Die erste Decimalstelle sei als sicher, die zweite als annähernd richtig zu betrachten.

Electrische Leitungsfähigkeit des Selens. Das Verhalten des Selens hinsichtlich seiner electrischen Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen und wechselnder Beleuchtung wurde

1) Berl. Ber. 9, 1545.

2) Ch. News. 38, 177.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 12.

4) Compt. rend. 82, 1156.

5) Berl. Ber. 9, 1210.

as <sup>1)</sup> eingehend studirt. Wir müssen auf die Origin-  
en, welche eine kritische Besprechung der seitherigen  
jenes Thema, sowie ausführlichere Versuche bietet,  
k haben, das merkwürdige metallähnliche Verhalten  
klären.

gen Kenntnisse über die verschiedenen Modi-  
s Selens und den Einfluss des Lichts auf seine electri-  
igkeit stellten Harry N. Draper und Richard  
ichtlich zusammen und berichteten über eigene Ver-  
Einsicht, welche sich auf Beobachtungen des Tem-  
auf die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Selen-  
ziehen.

Adams <sup>2)</sup> beschäftigte sich mit diesem Thema und  
die Möglichkeit photometrische Messungen auf jene  
begründen. Die Wirkung einer Kerzenflamme in  
atfernungen, die Wirkung verschiedener Theile des  
ist electrischem Licht erhalten, wurden geprüft. Dass  
nicht etwa die strahlende Wärme die Wirkung be-  
mit Hülfe der leuchtenden und der blauen Flamme  
Brenners nachgewiesen werden.

on W. G. Adams und R. E. Day <sup>3)</sup> ergaben, dass  
im electrischen Leitungswiderstand des Selens direct  
der Quadratwurzel der Leuchtkraft.

htlich des Tellurs wurden Versuche angestellt, welche  
e Resultate ergaben. Durch die Bestrahlung scheint  
ctrischer Strom hervorgerufen zu werden, welcher in  
dunkleren zum heller bestrahlten Theil des Selens  
Umstände können dem jedoch auch entgegenwirken.  
der Selenstücke ist an verschiedenen Stellen ver-

hes im Vacuum der Sprengel'schen Pumpe gelegen,  
grössere electrische Leitungsfähigkeit. Directe Ver-  
ass Quecksilberdämpfe schon bei gewöhnlicher Tem-  
Selen condensirt werden und so die Leitungsfähig-  
R. J. Moss <sup>4)</sup>.)

ure-Anhydrid vermag nach A. Ditte <sup>5)</sup> mit  
r Wärmeentwicklung trocknes Chlorwasserstoff-  
en; es entsteht eine bernsteingelbe Flüssigkeit von



der Formel  $\text{SeO}^2 \cdot 2\text{HCl}$ . Diese Verbindung entlässt Chlorwasserstoffgas und ihre Dissociationsspannung mit der Temperatur. Vf. bestimmte die Spannung von Temperaturgraden. Schon bei  $26^\circ$  beginnt d und hat bei  $106^\circ$  etwa die Spannung einer Atmos

Die flüssige Verbindung vermag bei fortgesetz Chlorwasserstoff noch mehr Gas aufzunehmen und hellgelbe Krystallmasse von der Zusammensetzung Diese Verbindung löst sich ohne Zersetzung in se von welchem sie im Vacuum nicht wieder zu befre lässt beim Erhitzen rasch, aber auch schon bei g peratur, Chlorwasserstoffgas, sodass die Reindarste dung bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  ausgeführt werden muss. bleibt die flüssige Verbindung  $\text{SeO}^2 \cdot 2\text{HCl}$ , welche weiter dissociirt. Die Dissociationsspannung des Null nur bei  $-30^\circ$  und erreicht bei etwa  $+25^\circ$  druck.

Auch Bromwasserstoffgas wird mit gro wasserfreier seleniger Säure absorbirt, wobei Abk nicht unterlassen werden darf. Man erhält stahlgr von der Formel  $\text{SeO}^2 \cdot 4\text{HBr}$ . Erst über  $+55^\circ$  ze Körper, jedoch nicht in die directen Componenten, Brom und Wasser. Die Verbindung löst sich in g zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, durch mehr V  $\text{SeO}^2$  und  $\text{HBr}$  zersetzt.

Die Verbindung  $\text{SeO}^2 \cdot 4\text{HBr}$  kann bei niederer mehr Bromwasserstoff aufnehmen und es entstel glänzende Krystallaggregate von der Zusammense Dieser Körper zerfällt über  $65^\circ$  unter Auftreten von bei niedrigeren Temperaturen entlässt er Bromwa wandelt sich in die Verbindung  $\text{SeO}^2 \cdot 4\text{HBr}$ . Da b durch das frei werdende Brom das Quecksilber der l würde, so bestimmte Vf. die Dissociationsspannun, Anwendung des Quecksilbers vermeidende Weise. Null bei  $-25^\circ$ .

Zur Darstellung eines andauernden und brechenden Stromes von reinem Bromwasse Vf. die Laurent'sche Methode, welche darin best weise auf Naphtalin fließen zu lassen. Das entweicl haltige Gas passirte noch ein zweites, Naphtalin e wodurch das freie Brom zurückgehalten wurde.

Jodwasserstoff wirkt gleichfalls auf Selen ein, jedoch unter sofortiger Zersetzung zu Jod, i

## Tellur.

beider Stoffe reagiren auf einander und Selen bestehenden Niederschlags.

Fluorwasserstoff verbinden sich nicht. Die Producte wurden nicht unter-

zersetzt sich mit Seleniger Säure bei Abscheidung von Schwefel und Selen-

selenige Säure scheiden in wässriger Schwefelkohlenstoff löslich ist. Damit Selenniederschlag in einigen Tagen in

reagirt auf selenige Säure gleichfalls mit Wasser und Abscheidung schwarzen

Leitungsfähigkeit. Die Veräufertungsfähigkeit des Tellurs wurde von

Die benutzten Tellurstäbe zeigten einen Widerstand, welcher indess nicht constanten Werth hat, sondern von Verschiedenen Aenderungen hängen auch von der Temperatur sind von der jeweiligen molecularen bedingt. (Siehe auch bei Selen.)

Tellurid vermag sich nach A. Ditte<sup>2)</sup> mit Selenverbindung mit Chlorwasserstoff 0° wurde die hellbraune Verbindung beim Erwärmen Chlorwasserstoff ent-

$\text{TeO}^2 \cdot 2\text{HCl}$  übergeht. Letztere beginnt Wasser abzugeben, und schmilzt bei dieser Farbe der Flüssigkeit dunkelbraun, austritt. Sobald weisse Dämpfe sich entwickeln. Der braunschwarze, blätterig Telluroxychlorid  $\text{TeOCl}^2$ . Bei noch dieser Verbindung unter Entwicklung welche sich zu weissen Krystallen Telluroxychlorid  $\text{TeCl}^4$  darstellen. Der schwerere Tellurigsäure-Anhydrid.

verbirgt auch Bromwasserstoffgas unter Blättchen über, welche die Zusammensetzung. Die bei  $-14^\circ$  stabile Verbindung

3, - 2) Compt. rend. 88, 836. 446. Berl. Ber. 9, 1444. 1447.

zersetzt sich rasch bei Temperaturerhöhung und verwan in die bei 40° constante Verbindung  $\text{TeO}^2 \cdot 2\text{HBr}$ , w 60° Wasser und Brom entlässt. Es hinterbleibt dar eine schwach gelblich gefärbte Masse.

Das Telluroxybromid  $\text{TeOBr}^2$  bildet nach c und Erstarren braune Krystallnadeln. Stark erhitzt entl fast schwarze Dämpfe, welche sich zu gelblich gefärbten Tellurtetrabromids  $\text{TeBr}^4$  verdichten, während Anhydrid als Rückstand verbleibt.

Fluorwasserstoff wird gleichfalls von Tellurid absorbirt. Vf. beschränkt sich auf die Angab sache.

Jodwasserstoff wird ebenfalls von Tellurigs aufgenommen, doch konnte keine stabile Verbindung er

**Stickstoff.** Absorption durch Pflan Berthelot<sup>1)</sup>, welcher die Absorption freien Sti pflanzliche Bestandtheile unter dem Einfluss starker e Spannung beschrieben hatte, stellte neuerdings auch suche mit schwächeren Spannungen an.

Es wurde die von feuchtem Filtrirpapier, sowie die ausgeübte Absorption, welche im Verlaufe von über stattgefunden hatte, mittelst geeigneter Apparate (zu Glasröhren) beobachtet. Der Stickstoff wurde zu eine Verbindung absorbirt, welche bei 300—400° durch Nat Ammoniakentwicklung zersetzt wurde. In zwei Fäll Röhren eingeschmolzene feuchte Papier schliesslich n Algen bedeckt, und es zeigte sich, dass gerade in dies Stickstoffabsorption sehr viel bedeutender war, als in

Die Wichtigkeit dieser Beobachtungen ergibt sich nicht nur die selten auftretenden Blitze, sondern di vorhandene Luftelectricität. die Stickstoffaufnahme Pflanzen ermöglicht.

**Nitrite.** Bis jetzt kennt man vorzugsweise solche petrigen Säure, welche sich von der Monohydroxylsäure  $\text{ON}^{\text{H}}$  doch auch einige von der Trihydroxylsalpetrigen Säure Aethylverbindungen ist jedoch nur der sog. Salpeteräth bekannt und auch der einzige Aethyläther der Salpetersäure stammt von der Monohydroxylsäure ab. Franz Me mühte sich nun, auf irgend eine Weise Aethylverb

1) Compt. rend. 88, 677.

2) Jen. Zeitschr. 10, 8

f; Phosphor.

en. Versuche Nitrylchlorid,  $\text{NO}^2\text{Cl}$  und Vignon, ferner von Schiffellen, führten zu keinem Resultat.

$\text{Pb}^2\text{HNO}^6$ , aus neutralem Nitrat zu erhalten, konnte mit Jodäthylgen; die Reaction bei  $140-170^\circ$  imloch nicht in der gewünschten Weise, normales Bleinitrat entstanden. Vfsche Bleinitrit von Berzelius, fand jedoch für dasselbe die Zusam-

leinitrit von Berzelius zeigte gaben abweichende Zusammensetzung, ntsprechend. Versuche durch Ein-rothe Salz den Aether der dreibasi-lten, führten zu keinem Erfolg.

ensäure in die Lösung des gelben ats wurde ein weisses basisches  $\text{N}^6\text{O}^{16}$  erhalten, dessen Lösung sich leicht zersetzt.

Zur Verschärfung der Reaction hatte Hermann Kämmerer<sup>4)</sup> as bromsaures Natrium zuzufügen, tstein<sup>5)</sup> verworfen wurde. Käm-ss allerdings bei Zusatz von Essig-äure auch ohne salpetrige Säure die nach einigen Minuten, während sie fort zu beobachten sei.

nüber Kämmerer erhobenen Ein-nals und erwähnt Versuche über die e organische Stoffe der verunreinigten salpetersäure ausüben.

rate. Ueber die Bestimmung der hat Ferd. Jean<sup>6)</sup> Versuche ange-lenen Methoden. Für Handelszwecke r Nitrate durch Eisenchlorür und oxydgases die geeignetste.

nd Jodate. J. Corne hatte in dass die Reduction, welche man bei

4) J. pr. Ch. 14, 316.

5) Bull. soc. chim. 26, 10.

6) J. Pharm. Chim. [4]. 22, 425.

Einwirkung von Phosphor auf die Lösung eine nicht durch den Phosphor selbst, sondern durch tische Säure bewirkt werde. Dem hatte P o C o r n e bestätigt <sup>1)</sup> indess nach weitem Ver Ansicht.

Es ergibt sich aus denselben, dass der Jodatlösung gar nicht einwirkt, dass aber, wenn gegen ist, dieser zuerst eine niedere Oxydation erzeugt, welche dann das Jodat reducirt.

Phosphorwasserstoff wird von concentrirter Säure absorbirt, bei fortgesetztem Zuleiten findet welche die Entzündung des Gases zur Folge hat. Die Säure abgekühlt, so findet Reduction zu Schwefel unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Jodphosphonium. K. Lissenko <sup>2)</sup> hat die Bildung des Jodphosphoniums bei der Zersetzung von Phosphor durch Wasser auf der Einwirkung von unterphosphorige Säure beruhen.

Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Durch Sättigung abgekühlter, geschmolzener unterphosphorige Säure mit Jodwasserstoff entsteht ein Product, welches Kohlensäurestrom das nicht selbstentzündliche Jodphosphonium und HJ liefert, während Phosphorsäure bei der Einwirkung des Wassers auf Jodphosphor ein rothe Rückstand nähert sich in seinen Eigenschaften dem Wasserstoffphosphor, denn er entwickelt im 70° ein Silberlösung reducirendes Gas, löst sich in erwärmter Kalilauge und wird durch rauchendes Zink zündet.

Phosphoroxychlorid wird leicht durch Oxydation von Phosphorchlorür mit Ozon. Dabei findet eine Erhöhung statt. Die Bildung ist der des Phosphorchlorür durch Addition von Chlor ähnlich. Die Fünfwerthigkeit des Phosphors im Phosphorchlorid.

Phosphorchlorobromide. Die von Michaelis unter anderen Chlorbromiden des Phosphors Verbindungen  $PCl^3Br^3$ ;  $PCl^3Br^4$ ;  $PCl^3Br^7$  betrachtet. Molecular-Verbindungen von Chlorbromiden des Phosphors mit Brom. Die von Michaelis hierfür

1) Journ. Pharm. Chim. [4], 24, 216.

C.-Bl. 1876, 690.

2) Ch. News. 84, 14.

3) Berl. Ber.

4) Sill. ameri.

9, 1872.

cht stichhaltig angesel  
an im Gegensatz zu ch  
angen sprechen dürfe.  
it der Annahme bestim  
est sich beseitigen, so  
erwähnten Phosphorverb  
Bromchlorid,  $\text{BrCl}$ , i  
ist dann theils drei-, t

,  $\text{POBrCl}^3$ , von Mens  
äthylphosphorigsäurech  
keinen constanten Sied  
Oxybromid und Oxychl  
leicht durch Destillation  
andauerndem Rectificire  
constatirt werden un  
zenen Rohre auf  $150^\circ$  zu  
zerfallen war.

chlorid in der Art ein,  
tzt wird.

ure und Phosphoroxylbr  
erhalten führten nicht  
Phosphorbromchlorür se  
sein.

id berichtete T. E. T  
mit Phosphorpentach  
phorpentafluorid als ei  
leibt das flüssige Arsen  
zu einer Glas äzenden  
ussäure gibt. Die Dar

Es ist farblos, riecht  
Atmosphären Druck und  
keit verdichtet werden.

, auch wenn es mit  
Ammoniak entsteht  
 $\text{H}^3$ , welche sich in W

kohlenstoffhaltiger Flu

H. de Ruolz - Mo

5) Ann. Ch. 182, 201. R.  
25, 122.

und de Fontenay<sup>1)</sup> beanspruchen die Priorität für die Einführung des Phosphors in die Fabrikation von Metalllegierungen oder einzelner Metalle. Vff. beschrieben ferner die Eigenschaften eines 9 Proc. Phosphor haltenden Kupfers, welche Masse sich leicht giessen lässt und zu Glocken sehr geeignet erscheint. Durch Verminderung des Phosphorgehalts gewinnt man ein zum Sandguss fähiges Kupfer, welches für viele Zwecke dem reinen Kupfer gleichgestellt werden kann und auch dessen Aussehen zeigt. Der Bronze setzen die Vff. 3 ‰ Phosphor zu und erhöhen deren Härte hierdurch bedeutend.

F. A. Abel<sup>2)</sup> studirte die Eigenschaften der Verbindungen des Phosphors mit Kupfer hinsichtlich ihrer Härte, Widerstandsfähigkeit u. s. f. Nachträglich<sup>3)</sup> bemerkt er, dass schon im Jahre 1849 Parker die Vortheile, welche die Anwesenheit des Phosphors im Kupfer mit sich bringt, erkannt habe, wenngleich er diese Wirkung der reducirenden Kraft des Phosphors zuschrieb.

Unterphosphorige Säure. Phosphorige Säure. Die Angabe J. Thomsen's<sup>4)</sup>, dass unterphosphorige Säure, wenn sie in einer Platinschale allmählig auf 110° und dann 10 Minuten lang auf 130° erhitzt wird, nach dem Abkühlen unter 0° in »grossen Blättern« krystallisirt, ist nach den Beobachtungen von Geuther und A. L. Ponnendorf<sup>5)</sup>, darum incorrect, weil beim Erhitzen über 110° die unterphosphorige Säure bereits unter Phosphorwasserstoffentwicklung in phosphorige Säure übergegangen ist.

Zur Kenntniss der unterphosphorigen Säure lieferte A. L. Ponnendorf<sup>6)</sup> einige Beiträge. Zunächst untersuchte er das Verhalten jener Säure zu kräftig reducirenden Substanzen. Trockenes Jodwasserstoffgas über unterphosphorige Säure geleitet, bewirkt lebhafte Erhitzung und Sublimation von Jodphosphonium. Der dickflüssige, durch Phosphor gelblich gefärbte Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Bleicarbonat behandelt, wodurch ausser etwas Jodblei vorzüglich phosphorigsaures Blei gebildet wurde. Die unterphosphorige Säure war also durch Jodwasserstoff in Phosphorwasserstoff, der dann in Jodphosphonium überging, und phosphorige Säure zerlegt worden.

Chlorwasserstoff übt selbst bei 100° keine wesentliche Zersetzung aus.

Schwefligsäure-Anhydrid zersetzt sich mit unterphosphoriger Säure alsbald unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von phosphoriger Säure:  $2\text{PO}^2\text{H}^3 + \text{SO}^2 = 2\text{PO}^3\text{H}^3 + \text{S}$ . Dabei ent-

1) Compt. rend. 83, 783.

2) Ch. Soc. J. 18. Sept. 1865.

3) Compt. rend. 83, 1089.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 41.

5) Jen. Zeitschr. 10, Suppl. II, 49, Anm.

6) Jen. Zeitschr. 10. Suppl. heft II, 45.

als Folge der Ei  
 re anzusehen ist,  
 $[^3 + 8S = 3H^3S + 4$   
 auch die phos  
 langsam, durch  
 hwefel und Bild  
 such beobachtete  
 die Einwirkung  
 ger Säure entwi  
 rper nach der (   
 wirken.

Zinn und Salzsä  
 f unterphosphori

n der unterphos  
 stellen und erbie  
 osphorigsauren E  
 hes Pulver dessen  
 )<sup>2</sup> etwa entspre  
 1 in Folge von  
 es erkläre vollk  
 welche demnac  
 or enthalten m

äther der unter  
 odäthyl wirkte  
 mit dem Bleisalz  
 öligen Products u  
 rch Zersetzung ei  
 osphorigen Säure

licht auf das Bl  
 gsaures Natrium  
 nfalls erfolglos w  
 Natriumsalz, oc  
 lodphosphor auf  
 origen Säure dar  
 osphorchlorü  
 eichung

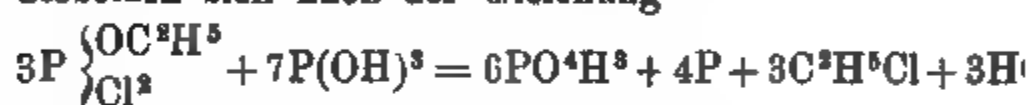


$P(OC^2H^5)^3 + 2PCl^3 = 3P \begin{Bmatrix} OC^2H^5 \\ Cl^3 \end{Bmatrix}$  aufeinander ein. In

Phosphorausscheidung und Entwicklung von Chloräthyl. Phosphoräthoxylchlorid  $P(OC^2H^5)Cl^3$  und Aetherphosphorsäure nachgewiesen werden. Auf das zunächst gebildete wirkt also der Phosphorigsäureäther noch weiter ein. directer Versuch ergab, setzen sich diese Körper zu Aetherphosphorsäure und Chloräthyl.

Phosphorigsäureäther wirkt auf phosphorige Säure bei 200° nicht ein. Wäre die Constitution des Aethers  $P \begin{Bmatrix} OC^2H^5 \\ Cl^3 \end{Bmatrix}$  so hätte die phosphorige Säure eine Reduction desselben veranlassen sollen, was nicht geschehen ist.

Phosphoräthoxylchlorid und phosphorige Säure zersetzen sich nach der Gleichung



spricht gegen  $P \begin{Bmatrix} Cl^3 \\ C^2H^5 \end{Bmatrix}$  als Constitution des Chlorids

phosphorige Säure nothwendig daraus  $PCl^3-C^2H^5$  als Säure hätte bilden müssen, was nicht der Fall war.

Phosphoräthoxylchlorid und phosphorige Säure bei 160° nicht aufeinander, nur zersetzt sich erst bei 200° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorwasserstoffsäure-Anhydrid. Sonnenlicht scheint ähnlich zu wirken.

Phosphoroxy-Aethoxylchlorid,  $PO(OC^2H^5)Cl^3$  bei 160° in Phosphoroxychlorid, Chloräthyl und Phosphoroxysäureanhydrid.

Phosphorsäureäther und Phosphoroxysäureanhydrid einigen sich bei 110° im zugeschmolzenen Rohr zu dem Phosphoroxy-Aethoxylchlorid.

Die vorstehend erwähnten Versuche interpretirte hinsichtlich der zulässigen theoretischen Schlüsse stellte in Gemeinschaft mit O. Hergt zahlreiche, hienach angeordnete Versuche an. Der beschränkte Raum verbietet es, diese in engem Zusammenhang stehenden Untersuchungen nicht vollständig zu veröffentlichen. Es wurde das Verhalten des Phosphoräthoxylchlorids zu Phosphoräthylchlorid und -pentabromid; des Phosphorigsäureäthers zu Phosphoräthylchlorid und -pentachlorid; des Phosphoroxy-äthoxylchlorids zu Phosphoräthylchlorid und -pentabromid. Ferner wird die Einwirkung der phosphorigen Säure auf  $PCl^3$ ,  $POCl^3$ ,  $POBrCl^3$  und  $PCl^5$  besprochen; weiterhin die Unterphosphorigen Säure zu P

Phosphor.

Orthophosphorsäure auf  $\text{PCl}_3$ ,

nitt seiner Arbeit discutirt A. Geuther  
phosphorigen und der unterphosphor-  
t dabei der Ansicht A. Michaelis

origen Säure die Constitution  $\text{O}^{\text{V}}\text{PH}(\text{OH})_2$   
nachzuweisen, dass die für letztere  
eine zwingenden sind und dass die An-  
und die Constitution  $\text{P}(\text{OH})_3$  die Wahr-

Die Schwierigkeit, dreibasische Salze  
in Rücksicht auf das ähnliche Ver-  
osphorsäure zu dem allgemeinen Satz:  
Säuren ihren Hydroxylwasserstoff gegen  
nt in dem Maasse ab, wie sich die An-  
lurch ihren Uebergang in Metalloxyd-

terphosphorigen Säure nimmt  
if analoge Prozesse bei Borverbindungen,  
aus der Unmöglichkeit allen Hydroxyl-  
ersetzen, kein berechtigter Schluss auf  
s in der unterphosphorigen Säure ge-

cht, dass bei der Analyse der Phosphite  
halt an Phosphaten genommen worden  
3 Formel der phosphorigsauren Salze  
Rammelsberg <sup>2)</sup> hat die betreffenden  
von deren Richtigkeit überzeugt, die  
Bariums ist hiernach nicht  $\text{Ba}^2\text{H}^4\text{P}^2\text{O}_7$ ,  
ittheilung hat also das Verdienst, einen  
aufgedeckt zu haben. Die richtigen

∴  $\text{HH}^3\text{PO}_3$ ,

Salze:  $\text{HR}^2\text{PO}_3$  und  $\text{HRPO}_3$ ,

Säure:  $\text{H}^2\text{HPO}_3$ ,

ure Salze:  $\text{H}^2\text{RPO}_3$  und  $\text{H}^4\text{RP}^2\text{O}_4$ .

ierdings seine früheren Untersuchungen  
ommen.

wurde erhalten durch Neutralisiren von  
noniak und Fällen mit Calciumchlorid;

## Phosphor.

es besitzt die Formel  $\text{CaHPO}_3$ . Die zuerst gebildeten Niederschläge wurden besonders geprüft und erwiesen von Phosphat.

Bariumphosphit,  $\text{BaHPO}_3$ , wurde analysirt und unverändert erhalten.

Saures Bariumphosphit,  $\text{BaH}^4\text{P}^2\text{O}_6$ , beim Neutralisiren von phosphoriger Säure mit Bariumcarbonat bis ein Niederschlag sich auszuwaschen, Filtriren und Abdampfen im Vacuum. Es bildet biegsame Nadeln. Dreissig Stunden im Vacuum das Salz die Zusammensetzung  $\text{BaH}^4\text{P}^2\text{O}_6$ .

Phosphorsäure. Die Darstellung von Phosphor und Salpetersäure im Grossen ist mit einander verknüpft. G. F. H. Markoe<sup>1)</sup> empfiehlt folgende Methode in jeder Hinsicht den seitherigen Methoden überlegen.

1 Thl. Phosphor, 6 Thle. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. Wasser und Brom (oder Bromwasserstoffsäure) in gleichen Mengen.

Die Ingredienzen, ausser dem Brom, werden in eine grosse Flasche gebracht als zur Aufnahme des Materials. Man setzt dann einen Trichter in den Flaschenhals, kommen einige Tropfen Brom, worauf der Trichter kleineren, umgekehrten geschlossen wird. Man leitet so, dass die Trichter nicht heiss werden. Anfangs in kaltem Wasser; lässt die Reaction nach, so kann man einwirken lassen. Vortheilhaft ist es, einige Kugeln zu setzen. Zunächst bildet sich aus Phosphor und Brom pentabromid, welches alsbald durch Wasser zerfällt in Phosphorsäure und Bromwasserstoff. Letztere wird durch die Säure oxydirt; es entsteht Stickoxyd, welches durch das von Neuem seine Wirksamkeit beginnt. Große Mengen des Brom können sehr viel Phosphorsäure ohne Bromverlust nur sehr gering ist. — Sobald der Phosphor gelöst ist, wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale durch Verdampfen befreit und das Product bis zur gewünschten Stärke verdünnt.

Nachweis der Phosphorsäure. Zum Nachweis freier Phosphorsäure empfiehlt F. Selmi die Flüssigkeit am Platindrath in die Wasserstoffflamme zu bringen. Es tritt grüne Färbung ein. Salze geben die Reaction nach Zusatz von Schwefelsäure.

1) Arch. Pharm. [3], 9, 531 aus Proc. of the Americ. Pharm. Associat. 1875. 2) Gaz. ch. it. 6, 9, 344.

## Arsen.

rische Bestimmung der Phosphorsäure phosphate führt Richard Maly <sup>1)</sup> in der Art iatlösung in einem Kolben mit Natronlauge nen Indicator, am besten Corallin gefärbt Clorbarium zu, kocht und titirt mit  $\frac{1}{4}$  oder rück.

nicht, dass die quantitative Fällung der Phos- dänsaures Ammonium in Folge der Anwesenheit genau werde, ist nach E. H. Jenkins <sup>2)</sup> nicht inlichen Umständen sei es nicht nöthig die ascheiden. Analytische Belege sind angeführt. orsäure in Knochen zu bestimmen wird ochen in Salzsäure aufzulösen, etwas Citronen- ie Fällung des Eisens und des Aluminiums zu Phosphorsäure mit schwefelsaurem Magnesium osphorsaures Ammonium-Magnesium zu fällen

stimmung des Arsens auf maassanaly- von P. Champion und H. Pellet <sup>4)</sup> durch isgeführt.

des Arsens in Sulfür.

ulfürs in Ammoniak und Uebersättigung mit

Arsens durch Jod bei Gegenwart von Stärke. men gründete sich auch eine von Mohr mit- smethode nach Graeger, welche jedoch und ungenaue Resultate gibt, Das Verfahren n soll sehr genau sein. Bezüglich der spe- üssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. es Arsens in Vergiftungsfällen. Die und Bestimmung des Arsens in Vergiftungs- ührliche Arbeit A. Gautier's <sup>5)</sup> haben wir

theilte einige sehr exacte Resultate über die ns nach dem Verfahren von Gautier mit. im Marsh'schen Apparat enthaltenen Arsen-

von organischen Stoffen müssen diese mehr- e behandelt und calcinirt werden; zuletzt ist

4) Bull. soc. chim. 26, 541.

ll. americ. J. 5) Ann. chim. phys. [5], 8, 384.

6) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 25.

7) Bull. soc. chim. 25, 348.

indess Digestion mit dieser Säure ohne Calcinati damit nicht ein Theil des Arsens im kohligen Rück verbleibt.

Ueber die Art in welcher gerichtlich-chemische auf Arsenik zu führen sind, gab Ch. Brame <sup>1)</sup> ein Sulfüre des Arsens. L. F. Nilson <sup>2)</sup> hat Untersuchungen <sup>3)</sup> über die Sulfüre des Arsens in an fortgesetzt. Zunächst wurde das Verhalten des  $\text{As}_2\text{S}_3$ , beim Kochen mit den Lösungen kohlen sa geprüft. Beim Auflösen des Trisulfids in siedender folgende Producte auf: Kohlensäure; Schwefelwasser sulfür,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , saures Natriumsulfarsenit,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3$  arsensaures Natrium  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2(\text{As}_2\text{S}_3\text{O}_2) + 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{N}_3\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ ; arsensaures Natrium und carbonat. Das trisulfarsensaure Natrium ist ein dargestellt, in granatrothen, sechseitigen Tafel Körper. Vf. versucht für die Bildung jener versch ducte eine Erklärung zu geben.

Mit kochender Lösung von Kaliumcarbonat lie ganz dieselben Producte bis auf trisulfarsensaures Si disulfarsensaures Kalium ersetzt ist.

Vf. wendet sich dann zur Darstellung und ge bung der Sulfarsenite des Kaliums, Natr niums, Bariums, Strontiums, Calciums un indem er die unvollständigen Beobachtungen früh gänzt und berichtigt.

In einem weiteren Abschnitt seiner Arbeit Nilson <sup>2)</sup> die Darstellung des Arsenpentasul legung des Natriumsulfarsenats mit Salzsäure; let wurde durch Behandlung des entsprechenden Sa Schwefelwasserstoff gewonnen. Aus den Reactionen scheint hervorzugehen, dass in demselben 2 Schw stark gebunden sind als die übrigen, da das Penta gung zeigt in Trisulfid und freien Schwefel zu zer

Ferner sind Sulfarsenate des Kalium Ammoniums, ein Bariumsulfarseniat-ars von Arsenpentasulfid in Bariumhydrosulfid erhalte sulfarsenat, Calciumsulfarsenat und M arsenat beschrieben.

Das schwarze Schwefelarsen von Be

1) Compt. rend. 82, 986.

2) J. pr. Ch. 14, 1, 145.

3) Jahresb. f. r. C

Ch. 12, 295.



rothen, leicht beweglichen Flüssigkeit und siedet bei höherer Temperatur unter Bildung eines orangefarbenen, der sich an einer kalten Fläche zu dünnen, durchsichtigen, rothen, hexagonalen Tafeln verdichtet. Die Gegenwart dieser Sublimation veranlasst eine theilweise Zersetzung in freiem Jod und Antimonoxijodid. In reinem Sauerstoffdampf von  $\text{SbJ}^3$  zu  $\text{Sb}^3\text{O}^3$  und Jod.  $\text{SbJ}^3$  ist löslich in Benzol und krystallisirt daraus beim Erkalten in rothlich in  $\text{CS}^2$ , nahezu unlöslich in  $\text{CHCl}^3$ , unlöslich in Aether, Petrolöl.  $\text{C}^2\text{Cl}^4$  wirkt selbst bei  $250^\circ$  nicht auf  $\text{SbJ}^3$ . Jodid ist leicht löslich in wässriger Jodwasserstoffsäure, gibt mit Wasser verdünnt einen gelben Niederschlag von Antimonoxijodid. Die Lösung von  $\text{SbJ}^3$  in kalter, rauchender Salzsäure gibt ebenfalls mit Wasser einen gelben Niederschlag. In salzsaure Lösung jedoch nur kurze Zeit erwärmt, gibt mit Wasser einen weissen Niederschlag von  $\text{SbOCl}$ . Kalte Salzsäure wirkt nicht ein, beim gelinden Erwärmen bildet sich ein gelber Niederschlag von schwefelsaurem Antimonoxyd.  $\text{HNO}^3$  (spec. Gew. 1.52) wirkt nicht ein, Jod und  $\text{Sb}^3\text{O}^3$ . Absoluter Alkohol und wasserfrei setzten  $\text{SbJ}^3$  theilweise zu Antimonoxydjodid. Chlor wirkt ziemlich heftig; es entstehen  $\text{SbCl}^3$  oder  $\text{SbBr}^3$  und Bromjod. Wird  $\text{SbJ}^3$  mit geschmolzenem  $\text{JCl}$  erhitzt, so entsteht  $\text{SbCl}^3$  und freies Jod. Die Zusammensetzung des Antimonoxydjodids entspricht der Formel  $\text{Sb}^4\text{J}^3$ . Es löst sich langsam in einer heissen Lösung von Weinsäure.

**Kermesbildung.** Die von Terreil veröffentlichte Angabe, wonach Kaliumcarbonat unfähig zur Kermesbildung sei, ist von Weppen<sup>2)</sup> bestritten worden. Terreil<sup>3)</sup> hat seiner Angabe und behauptet, W. habe mit Natriumcarbonat gearbeitet.

**Stibnit entwickelt nach William Skey<sup>4)</sup>** Salzsäure Antimonwasserstoff; Misspickel bei gleichzeitiger Arsenwasserstoff. Diese Reactionen könnten als Probe für die Erze dienen.

**Wismuth. Reindarstellung.** Die Methode der Darstellung des Wismuths prüfte Hans Thürach<sup>5)</sup> durch 1/4stündiges Schmelzen des unreinen Wismuths mit Kaliumchlorat und sehr wenig (2—5 Proc.) Soda. Er hält den besten Weg sei, um reines, absolut eisenfreies

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 44.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 27.

3) Bull. soc. chim. 25, 98.

4) Ch. News. 34, 1.

5) J. pr. Ch. 14, 30.

1 sauren Wismut.  
 ein weisser Nie  
 alsbald abfiltrirt  
 als reines metalls  
 iumhyposulf  
 Natriumhyposul  
 Wasser nicht fäll  
 lmählig, rascher  
 ismuthsulfid und  
 ie Fällung, währ  
 nlöslich ist. In  
 chl. Kaliumsulfat,  
 alze des Natrium  
 luminiums, Eisen  
 , keine Fällung  
 t als scharfes Re  
 zuvor in Chlorig

gelbe Niederschla  
 Lösung wird er d  
 d zersetzt er sic  
 et ein krystallini  
 grüne, prismatis  
 $O^3)^3 + H^2O$  ist.

Wismuthverbind  
 et er durch Ueber  
 .th und erhält die  
 limats. Wird Bi  
 nitzt, so entsteht  
 ie jedoch in Fe  
 .Cl<sup>3</sup> gibt, wahren  
 „ — Wismuth  
 lung, wenn Bro  
 oracht wird. Es  
 lzp. 210 bis 215  
 erstoffs wird es  
 eibt zurück. W.  
 chem BiOBr. —  
 stellen gaben ke  
 iCl<sup>3</sup> aufgenommen



sich auch beim Ueberleiten von Chlorgas über eine zum hitzte Mischung von  $\text{BiOCl}$  und Kohle nur  $\text{BiCl}^3$  bildete. zeitig neben  $\text{BiBr}^3$  entsteht bei dessen Darstellung ein welche sich nicht sublimiren lässt und ein hellgraues Pulver darstellt, die sich als ein Oxybromid von  $\text{Bi}^3\text{Br}^5\text{O}^{15}$  zu erkennen gab. M. P. M. betrachtet diese S eine Verbindung eines Oxydes  $\text{Bi}^3\text{O}^5$  mit  $\text{BiBr}^3$  und ste mel  $3\text{Bi}^3\text{O}^5 + 2\text{BiBr}^3$  dafür auf. Die Substanz ist krystal löslich in Wasser, löslich in conc.  $\text{HNO}^3$  unter Bildung in verd.  $\text{HNO}^3$  nur beim Erwärmen löslich. Verd. H leicht beim gelinden Erwärmen. Löst man das Oxybron säure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden giesst diese Lösung in Wasser, so entsteht ein weisser N von der Formel  $\text{Bi}^3\text{O}^5 + 2\text{BiCl}^3$ ; kocht man aber die Lösu Zusatz von Wasser, so erhält man nachher  $\text{BiOCl}$ . In ferner lässt sich das Oxybromid ein wenig verflüchtigen. hitzen mit Kohle liefert es  $\text{BiBr}^3$ . Wasserstoff reducirt l Wärme schliesslich zu met. Bi. Anfänglich bildet sich Die Einwirkung trockenen Ammoniaks auf gelinde erh lieferte drei Verbindungen. 1) Ein leicht flüchtiges, ge  $\text{BiBr}^3\text{NH}^3$ , das sich in Salzsäure löst und aus dieser Lösun liche, gelbe, tafelförmige Krystalle,  $\text{BiBr}^33\text{NH}^4\text{Cl H}^2\text{O}$ , lässt. 2) Einen scheinbar schwerflüchtigen olivengrünen per,  $\text{BiBr}^32\text{NH}^3$ , der in Salzsäure gelöst Krystalle  $\text{BiBr}^32\text{N}$  gibt. 3) Einen aschgrauen krystallinischen, nicht schme nur im Löthrohrfeuer etwas flüchtigen Körper, wahrscheinl Dieser löst sich nicht im Wasser und gibt erst beim Sch KOH Ammoniak ab. — Wismuthoxyd  $\text{Bi}^3\text{O}^5$  (Wis stellte M. P. M. durch Einleiten von Chlor in concentrirt in welcher Wismuthhydroxyd suspendirt war, dar. Zur wusch er den entstandenen chocolade-rothen Niederschla dünnter Salpetersäure (1 : 20) und dann mit siedendem V letzt erwärmte er noch mit conc. Salpetersäure und wusch Wasser aus. Diese letztere Behandlung mit  $\text{HNO}^3$  hatte eine kleine Menge  $\text{KCl}$ , die hartnäckig anhing, zu beser über Schwefelsäure getrocknete scharlachrothe Substan Formel  $\text{BiO}^5\text{H}$ . Bei  $120^\circ$  verlor sie Wasser und ging in ein dunkelrothes Pulver. Bereits bei  $135^\circ$  gab  $\text{Bi}^3\text{O}^5$  ab und ging in hellbraunes  $\text{Bi}^3\text{O}^4$  über, das jedoch erst in  $\text{Bi}^3\text{O}^3$  sich verwandelte. Es gelang nicht, Salze diese säure darzustellen, auch war das dunkelrothe  $\text{Bi}^3\text{O}^5$  ohn kung auf befeuchtetes Lackmuspapier. Zum Zweck der C einer Methode zur volumetrischen Bestimmung des Wis

auth.

ersuchte derselbe  
Indichromat

Eine mögliche  
chromsaurem  
nach dem  
die Zusammen-  
erschlag ent-  
d der Nieder-  
den gekoch-  
l  $\text{Bi}^3\text{O}^3\text{CrO}^3$

Wird dieses m-  
ch theilweise  
che rubinroth  
beim Abdam-  
en Krystalle  
en. Die salz-  
en gelben Nie-  
P. M., als  
dünnter Salz-  
in eine Ma-  
die bei  $100^\circ$   
en. Dieses S-  
m reflectirte  
ngegelb auss-  
Antor<sup>4)</sup> die-  
eres ist hel-  
ns auf Wis-  
ien. Wird t-  
d  $\text{BiBrO}$  ge-  
Chlorgas in-  
ar, konnte E-

chlorat, Bi-  
Erhitzen von  
isse, amorph-  
lich in Salz-

rothe Sal-  
weise gel-  
Salz  $\text{Bi}^3\text{O}$   
soll.

4) Ch. News.

5) Ch. News.

Daubréit, ein neues Wismuthmineral,  $(\text{Bi}^2\text{O}^3)^2\text{B}$  von Domeyko <sup>1)</sup> beschrieben. Härte = 2 bis 2,5; Dichte 6,5.

**Bor. Bordiamant?** Die durch Schmelzen von mit Borsäure oder anorphem Bor erhaltenen Krystalle gelbe Arbeit Wöhler's und Saint-Claire-Deville's für  $\text{K}_2\text{B}$ . W. Hampe's <sup>2)</sup> neuere Untersuchung stimmt hiemit überein. Die schwarzen, bei niedrigerer Temperatur erhaltenen Krystalle wurden in sorgfältigster Weise gereinigt; ihr Gewicht betrug bei Anwendung von Aluminium und Borsäure 3 Grm. Aus Aluminium, Bor, Fluorspath oder Kryolith, sowie durch Ueberleiten von Wasserstoff über geschmolzenes Aluminium wurden noch viel ungünstigere Resultate erzielt.

Die schwarzen Krystalle sind nicht wie die genannten rhombisch, sondern nach Bergrath von Groth rhombisch. Die Krystalle erwiesen sich als Aluminiumborat.

Die gelben Krystalle, welche man nach Wöhler und Sainte-Claire-Deville aus Aluminium und Borsäure in Tiegeln bei Nickelschmelzhitze erhält, stellte sich rhombisch dar. Die honiggelbe Farbe ist ihnen eigenthümlich, rührt nicht von fremden Beimischungen her; die Krystalle, wie man auch früher annahm, als rhombisch bestimmt wurde. Die Härte dieser sog. Bordiamanten ist grösser als die des Kalks, etwas geringer wie die des Diamants. Die sehr guten Analysen ergaben die Formel  $\text{C}^2\text{Al}^3\text{B}^{18}$ .

Da auch der früher für Bor gehaltene graphitartige Substanz, sondern nach Wöhler und Sainte-Claire-Deville  $\text{AlB}^3$  betrachtet werden muss, so ist mithin ein krystalliner Bor noch nicht bekannt.

**Borchlorid.** Dämpfe von Borchlorid greifen nach Wöhler und P. Hautefeuille <sup>3)</sup> glühendes Porzellan energig, Aluminiumoxyd zersetzt bei Glühhitze jene Dämpfe gleichfalls in Aluminiumborat und -chlorid, welches sich Kieselsäure gibt bei gleichem Verfahren Siliciumchlorid und Zirkonerde und Titansäure verhalten sich analog.

Um die Borsäure nachzuweisen wird vorgeschlagen, die fragliche Substanz mit Glycerin zu befeuchten und in Wasser zu bringen. Das Glycerin verbrennt dann mit einer sehr blauen Flamme. Die Methode soll sehr empfindlich sein. (M. V.

1) Compt. rend. 82, 922.

2) Ann. Ch. 188, 75.

3) Ann. chim. phys. [5],

4) Americ. Chem. 6, 361.

## Silicium.

ischen Wirkungen  
derjenigen der Salicylsäure  
konservierung einer Pflanze  
der Sonne Californiens

Lodi (Italien) habe man  
stattdessen statt der Salicylsäure  
sich bedient.

über die Einwirkung des  
erichtet. (James Bo  
ne, Subchlorüre und  
Troost und P. Han  
rsuchung dargestellt,

des Siliciums in einer  
Siliciumchlorid betrifft. Der  
aus diesen Gasen beruht auf  
den, welche die merkwürdigen  
unter Temperaturgrenzen  
Maximum erreicht und d

einer höheren Tempe  
ratur ist, bei welcher sie si

Siliciumchlorid über g

etwas unter derjenig

h Siliciumbichlorür, wel

cher Menge, von welche

Siliciumbichlorür und ein S

ilicium bildet eine farb

lose 0° 1,58 ist; sie kryst

allisiert bei 148°. Bei starkem Erhitzen

an der Luft. Unter d

er Silicium und Bichlorür,

h Siliciumbichlorür vereinigt

schaffen wie das Sesqui

chlorid die Rolle einer Basis z

u. wird in analoger Weis

e. Wahrscheinlich ist es ein Si

licium, in dem die erhaltenen Chlor

silicium wird das Chlor se

ilicium in solcher Weise das Oxy

[3], 9, 167.

arm. 3) Ann. chim. phys

arm.

erhalten, eine bei 152 bis 154° siedende Flüssigkeit, die Dichte der gegebenen Formel entspricht. Weiter wurde fractionirte Destillation die Verbindung  $\text{Si}^4\text{O}^4\text{Cl}^4$  isolirt, (200°) welcher der Dampfdichte (bei 440°) nach die Formel zukommt. Das Oxychlorür  $\text{Si}^4\text{O}^5\text{Cl}^3$  ist eine gegen Wasser unlösliche Flüssigkeit; die Dampfdichte ergibt die vierfache Formel. Die Verbindung  $\text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^2$  siedet über 400° und wird durch Wasser zerlegt. Ein viertes Oxychlorür  $\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$  ist fest und schmilzt auch noch nicht. Das Oxychlorür  $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^2$  zerfällt bei Rothgluth in silicirteren und an Sauerstoffreicheren Oxychlorüre, und also eine Condensation derjenigen mancher Kohlenwasserstoffe. Aus dem Oxychlorür  $\text{Si}^3\text{O}^6\text{Cl}^3$  und Alkohol wurde ein Aether gewonnen, welcher ebenso wie die übrigen Oxychlorüren gebildeten Aether durch Ammoniak in Verbindungen analog dem Oxalsäure-Aether übergehen.

Siliciumchloriddampf greift nach L. Troost und Feuille<sup>1)</sup> glühendes Porzellan nicht an, glühende Zirkonerde bewirken jedoch Umsetzung; Titansäure wird verändert.

Siliciumsulfocyanat,  $\text{Si}(\text{CNS})^4$ , erhielt Pieron durch Erwärmen von Siliciumchlorid mit Sulfocyanblei, alsbald krystallisirende Flüssigkeit destillirt. Die Krystalle obiger Formel, scheinen an trockner Luft beständig, werden in Feuchtigkeit sofort zersetzt, indem Kieselsäure und Schwefelsäure entsteht. Daher stossen die Krystalle an Glas an, während saure Dämpfe aus und färben die Finger, roth. Der Schmp. liegt bei 142°, der Siedp. bei 300°. Die Verbindung ist entzündbar und brennt mit blauer Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure. Alkalien und Ammoniak anlassen analoge Zersetzung wie das Wasser.

Aufschliessen von Silicaten. Um nach dem Aufschliessen von Silicaten durch Kalium-Natriumcarbonat mit Leichtigkeit aus dem Platintiegel zu lösen, lässt C. Stöckmann<sup>2)</sup> erst völlig erkalten, erhitzt dann wieder, bis der Kuchen äusserlich geschmolzen ist und lässt wie gewöhnlich erkalten. Wird nun etwas Wasser in den Tiegel gegossen und abgerührt, so löst sich der Kuchen von selbst sofort los.

Kieselsäure im Stroh. Freie Kieselsäure wurde in Weizenstroh gefunden. Die Substanz ist unverändert auch wenn die Pflanze assimiliert worden (P. B. Wilson<sup>4)</sup>).

1) Ann. chim. phys. [5], 7, 476.

2) Bull. soc. chim. 25, 501.

3) Z. anal. Ch. 15, 283

4) Sill. americ. J. 11, 3



## Kohlenstoff.

Ueber Isomorphie und chemische Constitution von Imit und Chondrodit berichtete Websky<sup>1)</sup>.

Gastaldit, ein neues Silicat,  $(RO)^2(Al^2O^3)^2(SiC$  Alpen beschrieb J. Strüver<sup>2)</sup>.

Ueber die Eigenschaften des Microclin, einer nclinen Kalifeldspaths berichtete Des Cloizeaux<sup>3)</sup>. unterwarf den Orthoklas und die verschiedenen triclin einer mikroskopischen Prüfung<sup>4)</sup>. Zu der erstgenannten Ch. Sainte-Claire-Deville<sup>5)</sup> einige Bemerkungen

Die Zusammensetzung antiken Glases und Peligot<sup>6)</sup> und kommt zum Schlusse, dass das wahr Krystallglas noch nicht vor sehr langer Zeit bekannt sich einige Andeutungen über die Anwendung calcini Glasfabrikation in früherer Zeit finden. Die Herstellu glases ist demnach als ein besonders wichtiger Fortsch fabrikation den Engländern zu verdanken.

**Kohlenstoff.** Specif. Wärme. Ueber F. Web die specif. Wärme des Kohlenstoffs, Bors und Silicin wurde früher berichtet<sup>7)</sup>.

Die sog. Kohlenmeteoriten unterscheiden si schwarzen Farbe und pulverigen Beschaffenheit in i bestandtheilen nach J. Lawrence Smith<sup>8)</sup> nicht we phit aus Eisenmeteoriten besass 2,26 specif. Gew., ent hitzen zuerst Wasser, gab dann empyrenmatischen u schwefelwasserstoffartigen Geruch. Aether extrahirte losen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher Schwef und Wasserstoff enthält und in manchen Beziehungen sulfhydrat gleicht. Starke Salpetersäure löste aus de Elemente des Troilit; Gemisch von chlorsaurem Kal chender Salpetersäure oxydirt die Meteorgraphite we terrestrische Graphite; es hinterbleibt schliesslich eine ähnliche Masse.

Vf. bespricht dann den Gehalt einiger Meteorite s verbindungen, welche letztere indess nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge gefunden wurden. Di

1) N. J. Min. 1876, 660. Berl. Monatsb. 1876, 16. März.

2) N. J. Min. 1876, 664.

3) Compt. rend. 82, 885.

4) Compt. rend. 82, 1017.

5) Compt. rend. 82, 1015.

6) Compt. rend. 88, 1129.

7) Ann. chim. phys [5

8) Jahresb. f. r. Ch. 1

9) Ann. chim. phys. [

Ch. 182, 113. Ch

204, 215. Compt.

1507; 88, 74. Sil

388, 433.

## Kohlenstoff.

ite ist höchst wahrscheinlich eine kohlenstoffung.

Die Entzündbarkeit von Gemischen aus Gruben- J. Coquillion <sup>1)</sup> neuerdings geprüft. Während einem Reagenzrohr befindliche Gasmischung an entzündete, bediente sich Vf. des elektrischen Grubengas auf 5 Vol. Luft: keine Explosion; Mitterung; 1 zu 7, 8, 9, 10 bis 15 stets Exploschwächer werdend. Bei 1:16 nur geringe Indung. Diess ist die Grenze der Entzündungsüssiger Luft. Vf. hatte früher schon beobachtet, adium in einem Gemenge aus Luft und Grubensondern langsame Vereinigung bewirkt. Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Grubengas, welches heftig explodiren würde, gab in einer mit eindiumdraht versehenen Glasröhre gleichfalls keine r Draht durch einen galvanischen Strom zum m Weissglühen gebracht wurde.

nderung in Folge der Verbrennung fand dagegen Theorie verlangten Weise statt.

hlensäure in Mineralien. Nachdem es lungen war, die Flüssigkeit, welche die in einem dlichen Höhlungen ausfüllt, als condensirte Koh- <sup>2)</sup>, bestimmte er in einer Reihe von Mineralien apphir, Bergkrystall und Beryll) die Anwesenheit stellte fest <sup>3)</sup>, dass der sogenannte »kritische chlossenen Flüssigkeit meist etwas von dem von ige Kohlensäure angegebenen, (30,°92) abweicht, ichtung aber erkläre durch die Beimengung von äure, welch ersterer den kritischen Punkt der ge, während letztere ihn erhöhe. Im Anschluss . H. noch einige Ansichten über die Bildung von Diamant.

keit der Kohlensäureentwicklung. Einige mit Marmor und Salzsäure ausgeführten Versuche Geschwindigkeit chemischer Reaction ergaben, dass

t, 709.

137.

237.

der »kritischen

nennt Andrews

5, 64) diejenige

Temperatur, bei welcher die Kohlen- säure durch blosse Compression im Stande ist, sichtbar die flüssige Form anzunehmen.

5) Berl. Ber. 9, 1590.



die in der Zeiteinheit entwickelten Kohlensäuremenge Verhältniss zur Concentration der Säure stehen.

Atmosphärische Kohlensäure. Eine Reihe von Messungen der atmosphärischen Kohlensäure führte F. v. Tabor (Böhmen) aus. Sie ergeben, dass je nach dem Wetter in den einzelnen Monaten und je nach der Witterung, desto grösser und zahlreicher sind die Schwankungen des Kohlensäuregehalts. Die Nord-, Westwinde, welche meist Regen bringen, bewirken ein Sinken des Kohlenstoffgehalts, während derselbe bei kalten Nord- und Nord-Ostwinden bei heiterem Wetter, steigt. Dasselbe findet sich bei Nebel und anhaltendem Staubbregen.

Kohlensäure und Cyankalium. Cyankalium wird durch die Untersuchungen von L. Naudin und F. de Saure durch Kohlensäure nur zersetzt, wenn es sich in wässriger Lösung befindet, im trocknen Zustand findet keinerlei Einwirkung von Strom indifferenten Luftarten, wie reines Wasserstoffgas, saurefreie Luft zersetzen gleichfalls die Lösung des Cyankaliums. Die Zersetzung findet eine Grenze, welche durch die Alkalinität der Flüssigkeit begründet ist. Bei Kohlensäure in Freiheit gesetzte Alkali alsbald wiederum durch Carbonat neutralisirt.

Zinncyanid in Wasser suspendirt, wird durch Kohlensäure von Kohlensäure oder Luft gleichfalls, aber langsam zersetzt. Cyanüre des Uraniums und des Nickels bleiben unangegriffen.

Schwefelkohlenstoff. Bei Reinigungsversuchen mit Schwefelkohlenstoff mittelst rauchender Kohlensäure fand man eine braune Substanz, welche dem Schwefelkohlenstoff beigemengt war und über deren Natur kein Aufschluss zu erlangen war. P. Marquart<sup>4)</sup> erklärte diese Substanz als sich fast stets in der Salpetersäure des Handels findend.

L. H. Friedburg<sup>5)</sup> bemerkte hierzu, dass er in jener Substanz Jod gefunden habe.

Die Einwirkung des Chlors auf  $CS_2$  in Gegenwart von Phosphor pentachlorid verläuft im Wesentlichen nach  $CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$ . (B. Aronheim<sup>6)</sup>.)

Zur Tödtung der Phylloxera wurde ein Gemisch aus Guano mit Kaliumsulfocarbonat und Gyps empfohlen.

1) Wien. Ber. II, 1876. Juniheft.

4) Berl. Ber. 9, 12

2) Bull. soc. chim. 26, 122. Compt. rend. 88, 345.

5) Berl. Ber. 9, 12

6) Berl. Ber. 9, 17

3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 32.



## Kalium.

wiederum hervor. Auch die Sulfocyanalkalien in Färbungen Veranlassung geben, sobald die zu prüfen schwach sauer sind und darum hat man bei Analyse zuerst einzusäuern, ehe man auf Eisen prüfen darf.

## Metalle.

### Alkalimetalle.

**Kalium.** Ueber die thermoelectrischen Eigenschaften des Kaliums und Natriums. (A. Naccalati<sup>1)</sup>.)

**Oxyde des Kaliums.** Lupton<sup>2)</sup> gibt an, dass ein Oxyd von Luft oder in einigen Fällen von Stickoxyd erhalten wurde, welches auf bestimmte Temperatur erhitzt war, folgend erhalten zu haben:  $K^3O^5$ ,  $K^6O^4$  und  $K^4O^3$ . Das letztere hat er jedoch nicht beobachtet.

Ueberchlorsaures Kalium aus Kaliumchlorür siehe bei Zinn.

**Jodkalium.** P. Chiappe und O. Malesco<sup>3)</sup> geben Angaben von G. Pellagri<sup>4)</sup> bezüglich der Darstellung von Jodkalium (Jodnatrium und Bromkalium).

Kaliumtrijodid erhielt G. S. Johnson<sup>5)</sup> von Jod in conc. wässriger oder alkoholischer Jodlösung zur Sättigung und Abdunsten über Schwefelsäure. Es erhielt sich braun gefärbte Jodkaliumwürfel ab, späterhin Krystalle von Trijodid, welche dem Jod äusserlich ähnlich Krystalle werden durch Wasser unter Jodabscheidung sich aber aus Alkohol umkrystallisiren.

An anderer Stelle<sup>6)</sup> ist angegeben, dass die Dichte der Krystalle 3,498 und ihr Atomvolumen 120,2 berechnet, die theoretische Zahl unter der Voraussetzung berechnet, dass Kalium mit 3 At. Jod ohne Condensation vereinigt.

**Kaliumperchlorat.** Nach M. Paterno<sup>7)</sup> löst sich 1 Thl. Kaliumperchlorat in 142,9 Thln. Wasser bei 52,5 Thln. Wasser von 25°, in 15,5 Thln. Wasser von 100°. Die specif. Gewichte

1) Gaz. ch. it. 6, 419.

2) Ch. News. 84, 203.

3) Gaz. ch. it. 6, 320. Ausz. Berl. Ber. 9, 1127.

4) Jahresb. f. r. C.

5) Ch. News. 84,

6) Ch. News 84,

7) Ch. News. 88,

. Rubidium.

n Temper

erstellung  
lig Kryst  
sitzen die  
alfat was  
eit von be  
Krystallne  
etzt sich  
ach bei 10  
it, bei 11  
icher Ten

Die Best  
rubidiums  
ührt. V  
letallsalze  
ne, von i  
von den  
e.

durch fr  
Cäsiuma  
ülfe von A  
reit. Au  
ium darge  
ewicht  
immenden  
igen von

aus reiner  
gewich  
85,36 un  
insäure  
krystalli  
Sulfat  
einer co  
hwefelsäur  
betreffen  
diese Re

rend. 88,  
8) Ann. C

Silicowolframsaures Cäsium erhielt R. Godeffroy <sup>1)</sup> auf Zusatz von wässriger Lösung der Silicowolframsäure zu Chlorcäsiumlösung. Sofort entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag von der Formel  $\text{SiW}^{12}\text{O}^{42}\text{Cs}^6$  (bei 100° getrocknet).

Das Salz ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser gar nicht löslich, dagegen wird es von Ammoniakflüssigkeit in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst.

Silicowolframsaures Rubidium  $\text{SiW}^{12}\text{O}^{42}\text{Rb}^6$  wurde in analoger Weise erhalten; seine Eigenschaften stimmen mit denen des Cäsiumsalzes sehr überein; in ammoniakalischem Wasser ist es jedoch ausserordentlich leicht löslich.

Die Löslichkeit fast aller einfachen Salze des Cäsiums und des Rubidiums ist bedeutend grösser als die der übrigen Alkalimetalle; dagegen sind die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums weit schwerer löslich. Vf. gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der betreffenden Löslichkeitsbestimmungen.

Cäsiumplatinchlorür,  $\text{PtCl}^3 \cdot 2\text{CsCl}$  entsteht nach R. Godeffroy <sup>2)</sup> durch Erhitzen von Cäsiumplatinchlorid mit Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Doppelsalz in grossen Krystallnadeln ab, welche im durchfallenden Licht dunkelroth, im reflectirten aber gelbgrün erscheinen. Sie sind unzersetzt schmelzbar und ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 20°: 3,4; bei 40°: 6,73; bei 60°: 8,68; bei 80°: 10,92 und bei 100°: 12,10 Theile des Salzes. Die rothgelbe Lösung wird beim Kochen mit weingeistigem Wasser theilweise zersetzt, indem Platin sich ausscheidet. Vollständiger wirkt Glycerin, welches alles Platin ausfällt.

Chlorcäsium scheint in Rhomboëdern zu krystallisiren, welche zwillingsartig verwachsen sind.

Cäsiumpalladiumchlorür (?). Vermischt man die Lösungen von Cäsiumchlorid und Palladiumchlorür, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich obige Verbindung. Mit viel Wasser gekocht löst sie sich auf, sehr bald scheidet sich aber alles Palladium als schwarzes Pulver ab. Weitere Untersuchung wird vorbehalten. (R. Godeffroy <sup>3)</sup>.)

Rubidiumeisenchlorid,  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot 6\text{RbCl}$ , durch Eindampfen der gemischten Salzlösungen zu erhalten, bildet kleine, gelbrothe, Krystalle des rhombischen Systems, welche genauer gemessen wurden. Das Doppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber durch conc. Salzsäure ausgefällt. (R. Godeffroy <sup>4)</sup> und Streng.)

1) Berl. Ber. 9, 1363; Ph. Z. Russl. 3) Arch. Pharm. [3], 9, 346.

15, 679.

4) Arch. Pharm. [3], 9, 346.

2) Arch. Pharm. [3], 9, 343.

## Natrium.

chlorid,  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$ , blickt  
P Seitenkantenwinkel von  
reng.)

krystallisirt regulär; Würfel  
) und Streng.)

ionsrückstände. Die e  
Rückstände, welche bei de  
n, wurden von Antony

Elasticität des Steins  
welche in bester Weise n  
men und beweisen, dass  
efficient und somit die Scha  
htung ist; und weiter bezüg  
s jede geometrische Symmet  
sikalische Symmetrieebene i  
e Lagerung, Zusammensetz  
eters besprach Victor L'

er Borax. Anscheinend  
ewin durch langsames Ver  
n Borax  $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7 + 10\text{H}^2\text{O}$   
A. Arzruni<sup>6)</sup> krystallogr  
onsapparet bei gekreuzten N  
cht einfach brechend und  
ationen eines Rhomboëders  
lso ein rhomboëdrische

Vorkommen im Quel  
inz Oran fand P. Pichar  
wie Magnesiumchlorid und  
h Umsetzung zwischen Chl  
arbonat bei Anwesenheit org  
That diese Reaction eintre  
ine Blätter und kohlenSau  
menbringt. Bei Abwesenhe  
h der Prozess nicht.

en zur Sodafabricat  
t durch Glühen mit Kohle

6) N. Rep. Ph. 25, 6  
158, 250.

7) Compt rend. 88, 11

8) Compt. rend. 82, 7

natrium zu verwandeln, dieses in Wasser zu lösen und durch Kupferoxyd oder Eisenoxyd in Natriumhydroxyd zu überführen.

Zur Fabrikation von Soda aus Kochsalz schlagen H. Grönberg und J. Vorster<sup>1)</sup> folgendes Verfahren vor. Kochsalz und Thonerde werden zu einem Brei angerührt; die Masse wird dann getrocknet, in kleine Stücke gebrochen und mit bis auf Rothgluth erhitztem Dampf behandelt. Es entweicht Salzsäure und Natriumaluminat bleibt zurück; letzteres wird durch Auslaugen gereinigt und entweder mittelst Kohlensäure oder Aetzkalk zersetzt, je nachdem man Soda oder Aetznatron gewinnen will. Statt der Thonerde kann auch Eisenoxyd etc. benutzt werden. Soll Aetzkali oder Pottasche dargestellt werden, so ersetzt man das Kochsalz durch Chlorkalium.

Die zur Sodabildung beim Leblanc'schen Prozess erforderliche Temperatur und die Zusammensetzung der entwickelten Gase hat Ferd. Fischer<sup>2)</sup> untersucht. Die Temperaturbestimmung geschah mittelst des Siemens'schen electrischen Pyrometers; die Zusammensetzung der Gase wurde nach der von Aron verbesserten Orsat'schen Methode bestimmt. Eine Tabelle gibt eine Uebersicht der zu verschiedenen Zeiten entwickelten Gase ( $\text{CO}^2, \text{O}, \text{N}$  und nur zweifelhafte Spuren von Kohlenoxyd).

Die Temperatur der Sodamasse betrug etwa 10 Minuten nach dem Umarbeiten der Schmelze und kurz vor dem Ziehen  $932^\circ$ .

Natriumhydrocarbonat. Dissociation desselben. Vollkommen reines und trockenes Natriumbicarbonat zersetzt sich nach Versuchen Arm. Gautier's<sup>3)</sup> im Vacuum nicht merklich, aber in trockener Luft ist die Zersetzung bei  $100^\circ$ — $115^\circ$  vollkommen. Auch im Vacuum beginnt indess schon zwischen  $25^\circ$ — $30^\circ$  eine geringe Dissociation, welche gegen  $100^\circ$  vollständig wird. In feuchtem Zustand entweicht schon bei niedriger Temperatur Kohlensäure aus dem Bicarbonat, wenn es sich im luftleeren Raum befindet und zwar ist die Zersetzung um so rapider, je grösser die relative Menge des Wassers ist.

Die von Mathieu und Urbain gemachten Einwände hinsichtlich des Unzersetztseins von Natriumbicarbonat bei Gegenwart von Albumin bekämpft Gautier; Urbain<sup>4)</sup> hält sie dagegen in vollem Umfang aufrecht.

Rhodannatrium in Rohsodalauge. Nach R. Nietzki<sup>5)</sup> enthält die Rohlauge der Sodafabrikation nach Leblanc'schem Ver-

1) Berl. Ber. 9, 642; Dingl. pol. J. 221, 93.

2) Berl. Ber. 9, 1558.

3) Bull. soc. chim. 26, 115. Compt.

rend. 83, 275.

4) Compt. rend. 88, 543; Bull. soc. chim. 26, 440.

5) Arch. Pharm. [3], 9, 41.





## Alkali-Erdmetalle.

**Lithium-Natriumpyrophosphate.** D Lithiumsalzes trübt sich auf Zusatz von Natriumphosphaten und nach völligem Eintrocknen bleibt bei mit kaltem Wasser ein weisses Pulver zurück, welches als ein Doppelsalz beschrieben wurde. Aus pyrophosphorhaltigem Natrium und Chlorlithium konnte gleichfalls ein Doppelsalz erhalten werden.

M. Naubsen und E. Cuno analysirten (K. Kraut's<sup>1)</sup> die aus verschiedenen Mischungsverhältnissen erhaltenden Producte, welche keine gleichartige Zusammensetzung zeigten. Ein aus 1 Mol. Chlorlithium auf 1 Mol. Natrium gehaltenes Doppelsalz stimmte mit dem von Berzelius überein. Der Wassergehalt der Salze steigt mit dem Wassergehalt und ist wohl auch von der Krystallisationsweise abhängig. Sicher liegen daher verschiedene gewässerte Verbindungen vor. Das Verhältniss von Lithium zu Natrium hängt ab von der Zusammensetzung der Flüssigkeit, aus welcher die Salze sich bilden. Diese Mutterlauge ihre Zusammensetzung hierbei fortzusetzen sind hiermit die Bedingungen zur Abscheidung von Gyps.

**Pyrophosphorsaures Kalium** liess sich als Metaphosphat erhalten; trotzdem wurden durch Lithium Versuche zur Gewinnung von Doppelsalzen angestellt, welche indess als Gemenge verschiedener Salze erkannt wurden.

**Ammonium.** Ammoniumsulfat. Durch Erhitzen schwefelsauren Ammoniums bis zu schwachem Glühgrade, wobei eine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten wurde, führte zu der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{H}^4(\text{SO}_4)_3$  (P. Scherer).

## Alkali-Erdmetalle.

**Barium.** Gewinnung des Metalls. D. G. Kern's<sup>2)</sup> über die Gewinnung von Baryt, siehe früher mitgetheilt<sup>3)</sup>.

Die Darstellung der Erdmetalle in der Fabrik in Görlitz geschieht nach E. Frey<sup>4)</sup> nach den Vorschriften Bunsen's gemäss, nur wird statt der 90° eine von 60° benutzt, der reicheren Ausbeute wegen. Die Metalle werden als blanke Kugeln von 2,5 bis 4 Grm.

1) Ann. Ch. 182, 165.

2) Amer. Ch. 7, 42.

3) Monit. scient. [3], 6, 527.

4) Jahresb. f. r. C.

5) Ann. Ch. 183,



dung der krystallisirten Salze  $\text{Pb}^2\text{H}^2(\text{PO}^4)^2$  ersetzt werden.

Barium- und Bleichromat hatten dem Versultate ergeben.

Bariumsilicat. An den Glaswänden der enthaltenden Flasche hatten sich nach Jahren welche orthorhombische Prismen bildeten und nach Bariumsilicat nach der Formel  $\text{Ba}^2\text{Si}^2\text{O}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$

Bariumcarbonat, welches in destillirtes ist, wird nach L. Naudin und F. de Mont geleiteten Schwefelwasserstoff zersetzt.

ein Stillstand der Zersetzung eingetreten, wenn handenen Wassers das Zehnfache des Gewichts

Wird die Wassermenge vermehrt, so findet weit statt, doch war erst dann die Umwandlung in vollständig, als die Menge des Wassers 100mal so groß Carbonats, und das Einleiten des Schwefelwassers gedauert hatte. Die erhaltene Lösung war Carbonate des Magnesiums, Zinks und Lith analog, d. h. sie werden gleichfalls vollkommen

Calcium. Calciumspectrum. Lockyer über die Aenderung des Calciumspectrums bei electrischen Entladung siehe den Abschnitt über

Chlorcalcium. John Spiller<sup>4)</sup> berichtet Vorkommen von festem Chlorcalcium in Guy's (

Ein neues Hydrat des Chlorcalciums, C Hermann Hammerl<sup>5)</sup> aus dem Salz mit Krystallisation. Das flüssige Salz mit 6 Wasser bei in eine übersättigte Lösung des ersterwähnten stallisation die Temperatur auf 31° steigt; lässt krystallisiren und erkalten, so nimmt das Salz 2 Mol. Wasser auf und die Temperatur steigt; Schmelzpunkt des Salzes mit 6 Wasser.

Chlorkalk. Eine kurze historische Zusammen verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Natur C. Frederking<sup>6)</sup> und erwähnte hierbei einige Einwirkung der Kohlensäure auf Chlorkalk

C. Stahlschmidt<sup>7)</sup> berichtete in eingehender

1) Compt. rend. 88, 1056.

2) Bull. soc. chim. 26, 71; Compt. rend. 88, 58.

3) Ann. chim. phys. [5], 7, 569.

4) Ch. Soc. J. 1876. 1, 154.

5) Wien. Ber.

6) Pharm. Cen 428.

7) Dingl. pol.



für Ammoniakgas studirte E. H. Jenkins <sup>1)</sup>. Anhydrit zeigte keine Spur von Absorption, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50° oder 100°. Natürlicher Gyps, sowie kalt oder heiss gefälltes Calciumsulfat (aus  $\text{CaCl}^2$  und  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ ) mit dem normalen Wassergehalt ergaben ebenfalls weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 50° Absorptionsfähigkeit. Hatten jene Substanzen indess durch Erhitzen einen Theil ihres Wassers verloren, so absorbirten sie, wenn auch unbedeutend Ammoniak. Natürlicher Gyps, dessen Wassergehalt noch 5,9 Proc. betrug, nahm z. B. 0,66 Proc. und bei nur 0,7 Proc. Wasser 2,37 Proc. Ammoniak auf. Bei Temperaturerhöhung nimmt die absorbirte Gasmenge zu; so absorbirte der bis auf 0,7 Proc. entwässerte natürliche Gyps bei 50° 2,87 Proc. und bei 100° 3,01 Proc. Ammoniak. Das aufgenommene Gas wird durch Ueberleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur sehr langsam wieder aus dem Gyps ausgetrieben.

Doppelsalze des Calciumsulfats. Das bereits bekannte Doppelsalz  $\text{CaSO}^4 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 + \text{aq}$  wurde von R. Fassbender <sup>2)</sup> neuerdings dargestellt. Beim Auflösen von Kaliumsulfat in Gypswasser schieden sich alsbald feine, seideglänzende Nadeln des Doppelsalzes aus. Auch das von Popp beschriebene Ammonium-Calciumsulfat, ein Analogon des erst erwähnten Salzes stellte F. dar, und analysirte dasselbe. Beim Eintragen von Kaliumsulfat in eine Gyps und Chlorkalium enthaltende Lösung schied sich ein Calcium-Kaliumsulfat-Chlorkalium aus; seine Formel ist  $\text{CaSO}^4 \cdot \text{K}^2\text{SO}^4 \cdot 2\text{KCl}$ . Bei Gelegenheit dieser Untersuchung beobachtete Vf., dass Gyps in gesättigter Magnesiumsulfatlösung vollkommen unlöslich ist; dieser Umstand möchte gestatten, die von Scheerer angegebene Methode der Trennung sehr kleiner Mengen Kalk von viel Magnesia in manchen Fällen zu vereinfachen.

Doppel- und Tripelsalze, welche Calciumsulfat enthalten, fand J. B. Hannay <sup>3)</sup> im Innern von Röhren, durch welche eine  $\text{K}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{CaSO}^4$ ,  $\text{MgSO}^4$  und vorwiegend  $\text{K}^2\text{CrO}^4$  enthaltende Flüssigkeit circulirte, welche 40—80° besass. Einmal wurde in dem Absatz  $\text{CaK}^2(\text{SO}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$ , beobachtet, gleichzeitig jedoch auch die Verbindungen  $\text{CaSO}^4 \cdot \text{K}^2\text{CrO}^4 + \text{H}^2\text{O}$  und  $\text{CaSO}^4 \cdot 2\text{K}^2\text{CrO}^4$ , welche goldgelbe Farbe besitzen. Wasser löst hieraus Kaliumchromat ohne die Krystallform zu zerstören. Ferner wurden die Salze  $\text{CaNa}^2(\text{SO}^4)^2$  und  $\text{CaSO}^4 \cdot \text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot \text{K}^2\text{CrO}^4 + \text{H}^2\text{O}$  beobachtet.

Das Salz  $2\text{CaSO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$  bildet sich, wenn Gypslösung zuerst bei

1) J. pr. Ch. 13, 239.

2) Berl. Ber. 9, 1358.

3) Ch. News. 34, 256.



## Erdmetalle.

schlag. Es sei also eine seither nicht gekannte 3te F. entstanden. Aus Platinchloridlösung scheid einen schwarzen, aus Platinschwarz und schwarzem stehenden Niederschlag aus. Nach einiger Zeit verwandelt sich selbe unter Wasser in Platinhydroxyd. Zinkchlorid unter Abscheidung von Zinkhydroxyd zerlegt. Chloridlösung wird durch Magnesium in Natronlauge überführt.

Aus Manganchlorürlösung scheidet Magnesiumoxydul aus, welches durch Oxydation zunächst Oxydul gebildet wird.

Uransalze erleiden eine gelbe Fällung von Uranbichromat wird unter Wasserstoffentwicklung in Bichromat und Kaliumhydroxyd überführt (? Ref.) Nickelchlorid liefert nur langsam weisses Aluminiumhydroxyd. Palladiumsalze schlagen sich Palladiummetall, welches Wasserstoff enthält und Palladiummonoxyd nieder. Aus Kupfersalzen fällt rasch das Kupfer als Metall aus. In Ammoniumlauge löst sich Magnesium rasch zur alkalisch reagirenden Magnesiumammoniumlösung.

F. von Lepel<sup>1)</sup> hatte ebenso wie Vogel<sup>2)</sup> bei der Absorptionsspektren einer Purpurinlösung durch Aluminiumsalze, analog den Aluminiumsalzen in charakteristischer Weise modificirt werden. F. v. L. gibt nun eine Absorptionsspektren verschiedenartiger Purpurinlösungen in Gegenwart jener Salze und erklärt, wie sich diese Unterschiede in der Unterscheidung der Magnesium- und Aluminiumsalze in der Hinsicht verwerthen lassen.

## Erdmetalle.

**Aluminium.** Zur spectralanalytischen Reaction wird verwendet Hermann W. Vogel<sup>3)</sup> reine Purpurinabsorptionsspectrum durch Aluminiumverbindungen zu verändern. Die sehr verdünnte, vorher gelbe Färbung durch Alaunlösung roth und zeigt dann zwei kräftige schwachen Absorptionsstreifen. Magnesiumlösungen zeigen dieselbe Reaction, aber in letzterem Fall vernichtet ein Zusatz von Essigsäure die Erscheinung, während die Thonerde unverändert bleibt.

Bezüglich der Einzelheiten des anzuwendenden Verfahrens weisen wir auf die Abhandlung.

1) Berl. Ber. 9, 1845.

2) Berl. Ber. 9, 1641.

3) Berl. Ber. 9, 1641.





sprünglichen Mittheilung an die Jury der Wiener mit. Hieraus geht hervor, dass ein weisses Ultramarin worden war, in welchem sich glashelle und fast farblos befanden, die beim Abbrennen mit Schwefel ohne zu ändern blau wurden. An eine Verwechslung mit Ultramarin ist hiernach nicht zu denken.

Die als sechseckige Plättchen erscheinenden Krystalle von Vogelsang untersucht und da sie meist doppelt brechend sind, als regulär erklärt. Doch sind auch doppelbrechende sowie grüne Körnchen von unbestimmter Form vorhanden. Auch Knapp sprach sich für das Vorhandensein von Krystallen aus.

Julius Wunder<sup>1)</sup> gibt an, dass die Nürnberger Fabrik gelegentlich der Wiener Ausstellung 1873 eine Beobachtung des Absorptionsspectrums des Ultramarins vorgelegt habe, nebst einigen Zeichnungen solcher Spectra, die durch das Spaltrohr des Spectralapparats gegen ein Ultramarin mit einem farblosen Oele oder durch geschliffene flache Gefässe mit parallelen Wänden oder er bestreicht Glasplatten mit einem Brei aus klarer Harzlösung, z. B. Dammar in Terpentinöl. Spectraltafeln, aus welchen hervorgeht, dass thonerdehaltiges Ultramarin zwischen A und a ein breites leuchtendes Band hat, dann ist bis gegen E hin vollkommene Absorption, von E bis zum Violett aber continuirliches Spectrum. Bei künstlichem Ultramarin ist das rothe Band viel schwächer. Ausserdem sind Spectra von grünem und violetter Ultramarin gezeichnet.

Reinhold Hoffmann<sup>2)</sup> gibt hierzu eine Erklärung, er geglaubt hat, in seinem Bericht jene Spectraluntersuchungen mittheilen zu dürfen.

Eine umfangreiche Arbeit über grünes, blaues und rothes Ultramarin lieferten Eugen Dollfuss und Friedländer.<sup>3)</sup>

Nach einigen historischen Notizen führen die Analysen des sog. thonigen Rückstandes, sowie umfassen drei Ultramarinsorten an. Hervorzuheben ist, dass der Rückstand des Grün beinahe dreimal soviel Eisenoxyd als der Rückstand des Blau gefunden wurde, sowie, dass das violette Ultramarin 41,8 p. hundert saures Calcium enthielt. Die Verf. geben dann eine Reihe qualitativen Reactionen der verschiedenen Agentien

1) Berl. Ber. 9, 295.

2) Berl. Ber. 9, 494.

3) Dingl. pol. J. 224



Sätzen ausgeführt, die gleiches Verhältniss der Kieseerde, aber wechselnde Mengen Soda und Schwefel (

Vf. untersuchte auch die im Innern der Tiegel den geschmolzenen Massen, welche beim Kochen mählig zersetzt werden und dabei Natriumsulfid, -sulfat in Lösung geben. Gutes Ultramarin Rückflusskühler lange Zeit gekocht, verliert etwas gewesenen Schwefel und wird mehr grünlich. Ultramarin mit Wasser, dem man etwas Silbernitrat hatte, so entstehe Schwefelsilber; bei Zusatz von mehr Silber bildet sich Schwefelquecksilber und aus Schwefelwasserstoff. Reibt man Ultramarin mit zusammen so wird die Farbe zerstört und HgS geht. Nach diesen Verhältnissen veranlasst basisches Bleiacetat Bildung von Schwefelblei. Auch durch heftiges Zerkleinern trockenem oder befeuchtetem Ultramarin werden alle Verbindungen frei, so dass sie von Wasser aufgelöst werden. Beim Glühen trocknen Ultramarins, welches zuvor 250° erhitzt war, entweicht Schwefligsäure-Anhydrid, späterhin viel Schwefel. Noch wasserhaltiges Ultramarin Erhitzen Wasserdampf nebst Schwefelwasserstoff. Soda oder Soda und Kohle geglüht, gibt ein hellgrünes Ultramarin liefert beim Erhitzen mit Salmiak die blaue Verbindung; es entweicht dabei Wasser, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefel.

Jul. Philipp <sup>1)</sup> gibt eine ausführliche Geschichte früherer Vermuthungen über die Constitution des blauen Ultramarins und reiht hieran neue hinzu. Hervorzuheben ist, dass grünes Ultramarin mit Wasser auf 160°, sowie durch Erhitzen mit Lösungen mancher Metallsalze (besonders Zinksulfat) übergeht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° nimmt Ultramarin eine hellblaue Farbe an und das Wasser verdunstet. Mengen von Natriumverbindungen, so dass die Farbe ohne Gewichtsänderung erfolgt; also blieb die Zusammensetzung die nämliche. Das so erhaltene blaue Ultramarin enthält auch den Schwefel in derselben Vertheilungsweise wie das grüne Ultramarin.

Die Oxydationsproducte des Schwefels, welche bei der Bildung des Blau sich bilden, gehören daher nicht zur Constitution des Blau zur Erklärung des Unterschieds zwischen grünem und blauem Ultramarin.

1) Ann. Ch. 184, 132; Berl. Ber. 9, 1109.



## Gallium.

Gramm des neuen Metalls dargestellt und beschrieb seine Eigenschaften genauer. Im geschmolzenen Zustand verliert aber beim Erstarren merklich seinen Glanz und es kann in abgestumpften Octaëdern krystallisirt werden. Der Schmelzpunkt ist jetzt genauer zu  $30,15^{\circ}$  bei früher zu  $4,7$  bestimmte spec. Gewicht, ist nach neuer als  $5,956$  erkannt worden. Das von Mendeleje sog. Ekaaluminium, welches mit Gallium zusammen  $M's.$  Berechnung  $5,9$  specif. Gewicht besitzen und wichtige Theorie auch hierdurch wiederum bestätigt.

Reine Galliumlösung wird bei Gegenwart von Ammoniumacetat durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, geht bei Gegenwart von Zink auch Gallium in Lösung. Eine ammoniakalische Lösung reinen Galliums wird mit Ammonium nicht getrübt; bei Gegenwart von Zink fällt es nieder. Aus einem Gemenge von Aluminium- und Gallium schlägt Natriumcarbonat zuerst vorwiegend Gallium nieder. Der Ansicht, dass Gallium zwischen Aluminium und Zink reiht werden müsste, nicht harmonirt, da Indiumcarbonat erst nach dem Gallium gefällt wird. Galliumsulfat lassen sich durch schwach essigsaures Ammonium fällen, wenn sie selbst neutral waren.

Galliumchlorid bildet zerfliessliche und schmelzbare Krystallnadeln. Seine concentrirte Lösung wird durch Wasser trübt und der Niederschlag (ohne Zweifel ein Oxyd) löst sich dann nur langsam in verdünnter Salzsäure.

Wenn man concentrirte Galliumchloridlösung mit Salzsäure versetzt, so lässt sie sich hierauf ohne Trübung. Die Flüssigkeit trübt sich jedoch beim Erhitzen und wird wiederum beim Erkalten klar.

Galliumsulfat ist nicht zerfliesslich und unlöslich in Wasser eine Lösung, die beim Erhitzen trüb, bei Abkühlen wieder klar wird.

Gallium-Ammoniummalat konnte in Krystallen erhalten werden.

Die Gewinnung des Galliums geschieht auf folgende Weise. Die Erze werden mit Salz-, Selen- oder Königswasser behandelt; die Lösung ist dann mit Zink versetzt, der gelatinöse Niederschlag in Salzsäure aufzulösen, abermals mit Zink ausgefällt und dann in die salzsaure so erhaltenen Niederschlags Schwefelwasserstoff gekocht. Die Flüssigkeit ist nach dem Verjagen des gelösten Galliums mit Ammoniumcarbonat partiell zu fällen, bis der Niederschlag krystallin wird.



Atomanalogie vorgeschlagen, die Atomgewichte der Cermetalle auf das Anderthalbfache zu erhöhen und die bas als  $R^2O^3$  zu betrachten.

Diese Anschauung ist nun als bewiesen anzusehen von Hillebrand ausgeführte Bestimmung specifischer drei Cermetalle; Cer, Lanthan und Didym. Cer hätte neues Atomgewicht 138, resp. 140,5; Lanthan 139,2; resp. 144,75 resp. 147; Yttrium 92,55 resp. 89,5 und I resp. 170,5 nach anderen Bestimmungen.

C. Rammelsberg <sup>1)</sup> gibt nun nach diesen neuen wichten umgerechnet die Formeln der Mineralie und Yttriumgruppe, worauf verwiesen werden muß

### Schwermetalle.

**Zink.** Electrolytische Abscheidung. A. J. und G. Parodi <sup>2)</sup> ist es gelungen, Zink electrolytisch in Zustände auf Platin niederzuschlagen. Sie benutzen fahnen bei Analyse von Zinkerzen.

Zinkwasserstoff. Albert R. Leeds <sup>3)</sup> erbt Umstand, dass eine Wasserstofflampe oft stark blau scheint einen besonderen Beweisgrund für die Existenz wasserstoffs.

Zinkchlorid-Ammoniak. Ueber Krystalle, w Leclanché <sup>4)</sup> -Elementen [Zinkplatte und Kohlenplatte einer Mischung von Gaskohlen- und Braunsteinpulver u mit conc. Salmiaklösung in Berührung] hatte früher Davis berichtet und den von ihm beobachteten weissen die Formel  $ZnH^2O^2 \cdot NH^4Cl$  beigelegt. E. Priwozn hiergegen ein, dass die von ihm analysirten glashellen Zusammensetzung  $ZnCl^2 \cdot (NH^3)^2$  besäßen. Diese Kryst sofort weiss und gehen in ein basisches Oxychlorid de sobald sie mit Wasser in Berührung kommen. Höchst lich hat Davis ein derartiges halbzersetztes Product in Hi

**Cadmium.** Doppelsalze. J. M. Eder <sup>5)</sup> besp grösseren Arbeit viele Cadmiumdoppelsalze und wendung zur Jodirung des Collodiums. Eine Tabelle ü

1) Berl. Ber. 9, 1580.

4) Berl. Ber. 9, 612.

2) Gaz. ch. it. 6, 537; Berl. Ber. 10, 84.

5) Dingl. pol. J. 221, 1

3) Berl. Ber. 9, 1456.





## Kupfer.

violettes Salz in Krystallen aus, welches mit Kalium unter Funkensprühen explodirt <sup>1)</sup>).

Kupferchlorür. Bekanntlich schwärzt sich Kupferplatte, welcher durch Behandlung mit Chlorgas, Kupferquecksilberchlorid ein Ueberzug von Kupferchlorür angesetzt wird. Sonnenlicht so stark, dass Photographien in dieser Lösung gemacht werden können. E. Priwoznik <sup>2)</sup> fand, dass eine Kupferchlorürlösung, welche innerhalb einer Kohlensäure-Atmosphäre gestellt worden war, eine Kupferplatte nicht veränderte für Sonnenlicht nicht empfindlich machte. Wurde die Kohlensäure durch Luft verdrängt, so ertheilte die braun gezeichnete Kupferplatte dem Kupfer eine lichtbraune Farbe und die empfindlichkeit. Am besten wird eine Lösung von Kupferchlorür verwendet. Kupferhaltige Legierungen in solche Lösung gehen weniger stark nach als reines Kupfer. Zum Legieren geeignete, unreine Kupfersorten des Handels sollen bei Schwärzung bei solcher Behandlung sich erkennen lassen.

Cloud <sup>3)</sup> berichtet über einen australischen Arbeiter, der fand, dass sich beim Erhitzen desselben im Rohre ein Kupferoxyd und Sauerstoff und  $\text{CuCl}$  (Kupferchlorür) bildet.

Kupfersulfat und Chlorwasserstoffgas. Kupfersulfat nimmt nach C. Hensgen <sup>4)</sup> Chlorwasserstoffgas an. Darüberleiten des letzteren auf und färbt sich dunkel. Es scheint  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{HCl}$  gebildet zu werden, wobei Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Ohne Zweifel spielt Kupfersulfat (?) beim Deacon'schen Chlorgewinnungsprozess eine Rolle und gibt beim Erhitzen im Luftstrom in der Temperatur des Kupfersulfats.

Hydrate des Kupfersulfats. Man kennt folgende Hydrate des Kupfersulfats:  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  hat bereits Berzelius erstehend beim Verweilen des gewöhnlichen Vitriols bei 25—30° warmer Luft; L. Magnier de la Source fand, dass dasselbe auffallender Weise viel constanter sei als das Salz mit 4 Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum alle 4 Mol. verliert, während jenes Salz unverändert bleibt. Es ist ein feines Pulver, welches mit Wasser Wärme entbindet.

Cuprocyanverbindungen. Durch Auflösen von Kupfersulfat mit Kali frisch gefälltem und gewaschenem

1) Polyt. Notizbl. v. Böttger. 1875, 319;  
Arch. Pharm. [3], 9, 471.

2) Dingl. pol. J. 221, 38.

3) Ch. News. 34, 35

4) Berl. Ber. 9, 167.

5) Compt. rend. 88,



## Quecksilber.

Amalgamen im Dampf von Schwefel (a), Queckphenylamin (c) folgende Legirungen erhalten.

- |                           |                     |                      |                     |
|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| a) $\text{Au}^9\text{Hg}$ | Ag <sup>15</sup> Hg | Cu <sup>16</sup> Hg  | K <sup>2</sup> Hg   |
| b) $\text{Au}^9\text{Hg}$ | Ag <sup>11</sup> Hg | Cu <sup>14</sup> Hg  | Pb <sup>8</sup> Hg. |
| c) $\text{Au}^8\text{Hg}$ | Ag <sup>4</sup> Hg  | Cu <sup>14</sup> Hg. |                     |

Dampfdichte des Calomels. Bei 440° aus Calomel erhaltenen Dampfes nur halb so groß, wie die Theorie verlangt. Odling hatte hieraus den Schluss gezogen, dass bei jener Temperatur der Calomel zerfallen sei in Sublimatdampf. Einen weiteren Beweis hierfür fand er im Umstand, dass ein Goldstreifen sich in Calomeldampf mit Sublimat bedeckt.

Erlenmeyer hatte gleichfalls einen Versuch über die Bildung von Quecksilberkugeln und Quecksilberkugeln Erhitzen von Calomel in einem mit langer Glasballon nachwies. H. Debray <sup>1)</sup> wendet sich gegen die Annahme ein, dass bei so hoher Temperatur das Glas durch die Dämpfe lebhaft angegriffen werde, wodurch Chlorquecksilber sich ausscheide. Diese Umsetzung durch Erhitzen eines Gemenges von Calomel mit Glaspulver. Die Anwendung von Glasgefäßen sei daher bei der Frage hinsichtlich der ev. Dissociation des Calomels zu vermeiden. Dass sich ein Goldblatt in Calomeldampf amalgamirt, wurde von Lebel darauf zurückgeführt, dass eine amalgamirte Goldfläche bei 440° alles Quecksilber

Debray fand, dass selbst in Quecksilberdampf bei 440° keine Amalgamirung eintritt, kann diess vom Dampfe des Calomels erwartet werden, da der Quecksilberdampf nach Odling's Hypothese die gleiche Spannung besitzen würde. Debray bediente sich eines Glasgefäßes, in welchem Calomel bei 440° verdampft. In den Dampf eine U-Röhre aus vergoldetem Silber, die in kaltes Wasser geleitet wurde. So condensirte sich das Quecksilber bei niedriger Temperatur ohne weitere Umwandlung. Nach wenigen Sekunden hatte sich die Röhre mit einem grauen metallischem Quecksilber bestehenden Pulver überzogen, was beweist, dass die geringe Menge des freien Quecksilbers nicht als eine vollständige aufzufassen, ist. Die Disociation ist im Gegentheil eine unvollständige und die Dampfdichte des Calomels nach der Theorie zu rechnen.

1) Compt. rend. 88, 330.



und Cyanaten der Alkalimetalle; ferner in Na Chlorwasserstoffsäure. Beim Auflösen in Chlometalle und Abdampfen bilden sich zuerst Kr, während Quecksilberchlorid etc. gebildet wird, dem Alkalichlorid etc. zu verschiedenartigen Die Lösung des Quecksilberjodats in Natriumhyssäure einen rothen und die Lösung in Chloramniak einen weissen Niederschlag. Quecksilberjod mit Wasser auf  $200^{\circ}$  erhitzt, setzen sich bei Um in Kaliumjodat und Quecksilberchlorid. merkt Vf., dass sich Quecksilberjodat in 2 Mol natrium oder Chlorammonium löst, wenn die der Kälte sind 3 Molecüle nöthig. 4 Mol. Jod Quecksilberjodat.

Quecksilbercyanidlösung absor Wasserstoffgas unter Bildung eines gelben Entwicklung von Cyanwasserstoff. Der Nieders wärmen und durch Sonnenlicht unter theilwe tallischem Quecksilber schwarz. Bei alkalisc lösung ist der Niederschlag beständiger; beim sich zu zersetzen. An der Luft auf  $90^{\circ}$  erhitzt Feuer und es hinterbleibt Phosphorsäure, Que Materie. Im Glasröhrchen erhitzt, liefert die Phosphorwasserstoff; Salpetersäure oxydirt sie Schwefelsäure greifen sie jedoch nicht an. wurde gefunden: 1,65 Proc. C, 84,72 Proc. H Proc. P und etwa 5,0 Proc. N. (W. R. H. <sup>2</sup>)

In alkoholischer Quecksilbercyanidl Wasserstoff einen rothbraunen Niederschlag empfindlich ist.

Antimonwasserstoff liefert einen N lischen Quecksilber. (W. R. H. <sup>3</sup>)

Quecksilbermineralien. Ein in Cal mendes Silber-Quecksilber-Chlorojodür beschre glaubt es für eine Verbindung von Chlorsilber ansehen zu können. Beweise sind jedoch nicht

Pseudomorphosen von Zinnober schwarzem Schwefelquecksilber als Zwischengli berger <sup>5</sup>) und versuchte den stattgehabten eig lungsprozess zu erklären.

1) Ch. News. 83, 272.

2) Ch. News 84, 167.

3) Ch. News. 84, 167.

4) Compt. r

5) N. Rep. 1



Auch Selen wird in einer mehrere Pfunde jährlich Menge aus den Lösungen gewonnen, wahrscheinlich aus den Säuren, doch kann auch Selensilber eben so gut in Silber im geschmolzenen Silber enthalten sein. Vf. hat noch eines dem Osmium-Iridium ähnlichen Körpers, der beim Auflösen des Palladiumkönigs zurückbleibt und eine Verbindung von 1 Aequiv. Palladium und 1 Aequiv. Selen ist.

Ernst von Bibra<sup>1)</sup> bespricht die zur Gewinnung von Silber aus Cyansilberbädern vorgeschlagene Silberung unbrauchbar gewordenen Bäder mit Schwefel zu behandeln, wobei sich nach dem ersten Aufbrausen ein färbter Niederschlag, welcher alles Silber, aber auch Zink und Eisen enthält, rasch absetzt. Dieser Niederschlag ist ziemlich stark gegläht und die erhaltene schwärzliche Salpetersäure digerirt. Aus der Lösung scheidet sich ständig reines Chlorsilber aus. Der in Salpetersäure schwarze Rückstand enthält noch sehr geringe Menge Zink, welches durch Ammoniak ausgezogen werden kann und Chlorsilber ist. Weiter discutirt Vf. die zur Reduktion von Silber vorgeschlagenen Methoden und gibt dem Verfahren mit Zink den Vorzug, welches die ammoniakalische Chlorsilberlösung zu Zink reducirt.

Electrolytisch abgeschiedenes Silber. Die electrolitische Lösung seiner Salze wird das Silber durch electrolitische Abscheidung bekanntlich in 3 Formen abgeschieden; krystallisirt, schwarz, dendritisch, krystallisirte Ablagerung, deren Wachstumsrichtungen durch die electromotorische Kraft, Stromintensität, Concentration der Lösung und Form der positiven Electroden beeinflusst werden.

Wirkung der Wärme auf Chlor-, Brom- und Jodsilber. Das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers bei der Hitze bestimmter Gemische derselben in der Hitze untersucht G. F. Rodwell<sup>3)</sup> bezüglich der Schmelzpunkte, der Contraction etc. ausführlich untersucht.

Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers. Bekannt, dass gewisse Körper wie Tannin, Silbernitrat, Mercurblutlaugensalz etc. im Stande sind die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen.

1) N. Rep. Ph. 25, 555; J. pr. Ch. 14, 185.

2) Pogg. Ann. 158, 121.

3) R. Soc. Proc. 23, 97  
siehe auch Jahresbe-  
richt 93; 1875, 64; 428.





das Chlor auf Hyperoxyde gerade wie auf in Wasser suspendirte Oxyde.

Silbernitrat und Wasserstoff. Albe leitete Wasserstoffgas durch Röhren, welche mit & befeuchtete Bimssteinstücke enthielten. Es bildeten Krystalle von Silbernitrit. Ferner wurde Wassers Eisenvitriollösung, conc. Schwefelsäure, gereinigtes A mehr als 20 Fuss lange Röhren geleitet, welche B best enthielten, welcher mit Silbernitratlösung gesätt dem Passiren dieses Apparats musste aller Zinkwa gehalten sein, doch fällte das austretende Wasserstoff Silberlösung solche Mengen von Silber, welche den proportional sind. Die Lösung wird dabei zunehmen bei Wasserstoff.)

Silbersulfid stellte Sergius Kern <sup>2)</sup> da von Silbernitratlösung mit schwefliger Säure dar, vo ein Ueberschuss zu vermeiden ist, da er reduciren durch Einleiten des Gases in alkoholische Silbern das Sulfid als Niederschlag gewonnen werden. D zersetzbar; bei 100° liefert es Sulfat, Silber und Anhydrid.

Silbersilicofluorid,  $\text{Ag}^2\text{SiF}_6$ , wurde aus & und Kieselflussssäure als grauweisser Niederschlag alkoholischer Lösung gebildet, hat das Product eine Verd. Ammoniak verwandelt die Verbindung in eine Säuren zersetzen sie unter Freiwerden von Kieselfluor

**Thallium.** Gewinnung desselben. Die v behauptete Umsetzung des Thalliumchlorürs i verdünnter Natriumsulfatlösung zu Thalliumsulfat und nach R. Nietzki <sup>4)</sup> wohl nur eine erhöhte Löslichk chlorürs bei Gegenwart jenes Salzes im Wasser, Gyps und Bleisulfat auch der Fall ist. Es wird mehr Chlorthallium gelöst, welches beim Erkalten

Die Reduction des Thalliumchlorürs kann ohne durch Zink und angesäuertes Wasser erfolgen. Der T wird zur Reindarstellung des Metalls in heisser, verd säure gelöst, das Sulfat durch Krystallisation ger den galvanischen Strom zersetzt. Nur so kann Th erhalten werden, da bei Fällung mit Zink auch d

1) Berl. Ber. 9, 1456.

2) Ch. News. 33, 35.

3) Jahrb. f. r. Ch. 1875, 66.

4) Dingl. pol. J. scient. [3], 6, 1



## Nickel.

Schwefelsaures und phosphorsaures lassen sich leicht durch Jodkalium zerlegen. (G

Bleimineralien. Ein Bleisulfantimonit von Arnberg (Westfalen) gefunden wurde und 47,86 Antimon; 19,90 Schwefel und 0,60 Zink enthielt, v. Sani<sup>2)</sup> genauer untersucht.

Die chemische Constitution des Maximilianit<sup>3)</sup> beschrieben, von Hintze<sup>4)</sup> aber als Leadhillit erklärt wurde, hat H. Laspeyres<sup>5)</sup> analysirt und hält seine Formel  $H^{10}Pb^{15}C^9S^5O^{55}$  an.

Mit dem Namen »Achrematit« belegt J. V. von Texas oder Mexiko stammendes Mineral, das er  $3[Pb^5(AsO^4)^3Cl] + 2Pb^2MoO^5$  zusammengesetzt annimmt. Die Begründung dieser Formel sei auf die Abhandlung von V. verwiesen.

Nickel. Vernickelung von Eisen und Kupfer. Nach F. Stolba<sup>6)</sup> einfach durch 30—60 Minuten Erhitzen der Eisenwaaren in einer Lösung von Chlorzink und so viel Nickelsulfat, dass die Flüssigkeit stark sauer wird bewirken. Mit Kobalt kann man in analoger Weise einen bleibenden Ueberzug erzielen.

Nickel-Silberlegirungen. W. A. Rönnebeck<sup>7)</sup> hat mit dem Löthrohr ein aus Nickel und Silber erhaltene Legirung productirt und folgert, dass schmelzendes Nickel Silber in einer Menge aufnehmen könne, letzteres besitze die Eigenschaft sich mit Nickel in ähnlicher Weise zu verbinden.

Zur quantitativen Trennung des Nickel und Kobalt empfiehlt Anthony Guyard<sup>8)</sup> die frisch gefällte Nickel- und Kobaltsulfur mit kalter, verdünnter Cyankaliumlösung zu digeriren. In dieser Lösung ist alles Nickelsulfur gelöst, während Kobaltsulfur ungelöst bleibt. In erwärmter Lösung von Sulfocyanalkalium löst sich auch das Kobaltsulfur, während Kobaltsulfur nicht aufgenommen wird, letztere Reaction nicht zur scharfen Trennung.

Nickelmineralien. Ein Nickelsilicat, ähnlich dem Nickelmalachit findet sich nach Meissonnier<sup>9)</sup> auch in Malaga in Spanien und wird daselbst bergmännisch als Nickelmalachit bezeichnet, als selten angesehene Mineralien. Das Pimelit bezeichnete, als selten angesehene Mineralien ist durchaus nicht.

1) Gaz. ch. it. 6, 461. Ausz. Berl. Ber. 10, 82.

2) Compt. rend. 83, 747.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 101.

4) J. pr. Ch. 13, 870.

5) Ch. Soc. J. [2],

6) Dingl. pol. J. 2

7) Ch. News. 84,

8) Bull. soc. chim.

9) Compt. rend. 8



und reicher an Silicium. Geschmolzenes Gu in bemerkenswerther Menge. Silicium vermindert die Löslichkeit. Kohlenoxyd ist weit weniger löslich. Beim Erstarren hält das Gussmetall, welches durch Erhitzen gegen  $800^{\circ}$  ausgetrieben wird, zum grösseren Theil aus Wasserstoff und Kohlenoxyd, welches auch leichter austritt. Stahl hält am meisten Wasserstoff zurück. Weiches Eisen nimmt mehr Kohlenstoff auf und ersteres wird auch energischer zur Aufnahme der aufgenommenen Gasmenge fähig als des Eisens etc. in Quecksilberchloridlösung zertheiltes (pyrophorisches) Eisen zerfällt langsam bei gewöhnlicher, rasch bei Siedetemperatur.

Sehr deutliche Ammoniakentwicklung beim Zerbrechen von Stahlbarren, oder nach Bessemer's System hergestellt, wenn die Bruchflächen mit Wasser benetzt wurden, da sich alkalisch reagirende Gasblasen etwa eine viertheilung bemerkbar machen. Fremy's Beobachtung auch, dass durch das Austreten von Gasblasen an der Oberfläche wohl das Auftreten noch eines anderen, im Wasser absorbirbaren Gases angezeigt würde.

Stickstoffeisen. Lava vom Aetna (Silvestri<sup>2)</sup>) in der Glühhitze von übergeleiteter Stickstoffgrösstentheils, während Wasserstoff, den die Lava zuvor in Chlorwasserstoffgas erhitzt, stand, und man leitete nachher bei heftiger Gasentwicklung einen Ammoniakstrom darüber, so entstand ein Stickstoffeisen vom Ansehen. Auch beim Glühen in Salpetersäure. Lava mit jenem Stickstoffeisen überdeckt. In der That auch die metallischen Ueberzüge, welche sich bilden konnten. Einen solchen Ueberzug analysirte man nach der Formel  $\text{Fe}^3\text{N}^2$  zusammengesetzt, aus der gegebenen Analyse eines künstlichen Stickstoffeisens von ihm untersuchte natürliche Product.

Die Amalgamirung des Eisens bespricht Fremy, empfiehlt teigartiges Natriumamalgam aufzuheben und das Ganze in Wasser oder besser in Salpetersäure zu tauchen.

1) Compt. rend. 88, 1178.

2) Pogg. Ann. 157, 165.

3) Ch. Newm. 450.



tismus zeigt und hinsichtlich seiner Krystallform eine Verzerrung aufweist.

In Octaëdern krystallisirtes Eisenoxydul (Boussingault <sup>1)</sup>) als zufälliges Product des Röhreisensteins.

Phosphate des Eisenoxyds und des Aluminiums (Millet <sup>2)</sup>) dar. Es wurden erhalten die Verbindungen  $8\text{H}^2\text{O}$ ;  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^2(\text{P}^2\text{O}^5)^3 + 8\text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{P}^2\text{O}^5)^2$ . Ausser den bereits bekannten Salzen  $(\text{Fe}^2\text{O}^3)^3(\text{P}^2\text{O}^5)^2 + 8\text{H}^2\text{O}$  und  $4\text{H}^2\text{O}$  wurde näher beschrieben. Die Salze sind Hydroxyd und Phosphorsäure, theils durch Einwirkung von Ammoniak auf die saure Lösung der übrigen Phosphate. Die Löslichkeitsverhältnisse sind analog den Phosphaten von Aluminium (s. d.)

Siliciumfluoreisen,  $\text{FeSiF}_6 + 6\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  erhalten durch Auflösen von Eisen in Siliciumfluorwasserstoff und Krystallisiren in Form bläulichgrüner hexagonale Krystalle. Das Pulver derselben besass bei  $17,5^\circ \text{C}$ . eine Dichte von 1,96157; die Krystalle verwittern nicht, erhalten in der Luft in Folge von Oxydation gelbe Flecken. Bei 1 Thl. krystallisirtes Siliciumfluoreisen in 0,78 Thl. Wasser.

Ueber Ferrocyanverbindungen der Metalle (A. Atterberg <sup>4)</sup>). Die Zusammensetzungen der erhaltenen Verbindungen ist sehr wechselnd, sie kaliumhaltig und enthalten sauerstoffhaltige Radikale. Antimon und Wismuth geben sauerstofffreie Verbindungen. Versucht wurden hinsichtlich ihres Verhaltens zum Sauerstoff die Metalle Mo, W, Vd, Nb, Ta, Ur, Ti, Te, des Ur, Sb und Bi. Beispielsweise seien angeführt:  $2\text{MoO}^3 + \text{K}^2(\text{MoO}^3)^2 + 2\text{FeCy}^6 + 20 \text{ aq}$  und  $2\text{MoO}^3 + \text{K}^2\text{Cy}^6 + 12 \text{ aq}$ ; ferner die sauerstofffreien:  $\text{KBiFeCy}^6 + 25 \text{ aq}$  und  $\text{K}^4\text{Sn}^{10}\text{FeCy}^6 + 23 \text{ aq}$  (?). Von Wismuth konnten keine bestimmten Verbindungen erhalten werden, ausser diejenigen des Bioxyds. Schliesslich analysirten die Verbindungen nach dem Verhältniss zu Wasser.

In einer sehr umfangreichen Abhandlung (Boff <sup>5)</sup>) folgende Ferrocyanüre:  $\text{Al}^4\text{Cfy}^3 + 17\text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{Ag}^4\text{Cfy} + \text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{Ag}^4\text{Cfy} + (\text{NH}^4)^2\text{O}$ ;  $\text{BiKCfy} + 4\text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{Cd}^6\text{K}^6\text{Cfy}^4 + 11\text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{CeKCfy} + 4\text{H}^2\text{O}$ ;  $\text{Ce}^4\text{Cfy}^3 + 30\text{H}^2\text{O}$ .

1) Compt. rend. 88, 1007.

2) Compt. rend. 82, 89.

3) C.Bl. 1876, 241.

4) Berl. Ber. 9, 8.

Akds. Förh. 1.

5) Ann. chim. ph.





## Mangan.

Pyrosmalith wurde von E. Ludwig <sup>1)</sup> Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung, sowie resultirt die Formel  $\text{Fe}^5\text{Mn}^5\text{Si}^8\text{H}^{14}\text{O}^{22}\text{Cl}^2$ .

Vf. gibt eine Structurformel des Minerals, Haushofer und von Schafarik aufgestellter Abweichungen auch hinsichtlich des relativen der Elemente zeigt.

**Mangan.** Werthigkeit desselben. In Fe geführten Arbeit hat H. Laspeyres <sup>2)</sup> die W gans in seinen Verbindungen einer Betrachtung hinsichtlich solcher Verbindungen, in welchen Mangan eine andere als Zwei-Werthigkeit zuzustanz oder Natur der Manganoxydsalze, der Mang noch nicht festgestellt sein.

Sulfat des Hyperoxyds. Durch lang aus Kaliumpermanganat mittelst Schwefelsäure Uebermangansäure erhielt E. Fremy <sup>3)</sup> eine bi das Sulfat des Peroxyds,  $\text{MnO}^2\text{S}^2\text{O}^6$  oder  $\text{Mn}$  Salz konnte nicht rein isolirt werden, da es ist; mit Mangan- oder Kaliumsulfat bildet Doppelsalze. Wasser scheidet aus der Lösung Verbindung  $\text{MnO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$  ab; concentrirte Sch lösen diesen Niederschlag und bilden das Sulfachlorid  $\text{MnCl}^4$ . Auch ein Hydrat  $2\text{MnO}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$  Bleibt die braungelbe Lösung des Hyperoxydsulfas so scheidet sich meist das basische Sulfat  $\text{MnO}^2$

Dieses Salz bildet sich auch durch Fäll Flüssigkeit mit Kaliumsulfat. Aus der braunge Manganoxydulsulfat das rothe Doppelsalz ( $\text{MnO}^2$  ab. Da Alkalien dieses Salz unter Bildung einsetzen, aus welchem Ammoniak Manganhydroxy das Salz nicht ein Oxydsalz, sondern muss ein l

**Psilomelane.** H. Laspeyres <sup>4)</sup> unter Psilomelan von Salm-Chateau in ausführlichste dann Betrachtungen über die Constitution der P an. Der seitherigen Auffassung, die Psilomelan entgegen, gelangt Vf. zur Ansicht, der Psilomelan müsse ein Manganhydromanganat sein und es  $\text{H}^4\text{MnO}^5 (= \text{H}^2\text{MnO}^4 + \text{H}^2\text{O})$  zu Grund, welche für schen Psilomelane dieselbe ist.

1) Ann. Ch. 183, 359.

2) J. pr. Ch. 18, 205.

3) Compt. rend.

4) J. pr. Ch. 1



säure bildete sich eine graugrüne, feinertheilte dem Auskochen mit Salzsäure der Formel  $K^2O\text{Cr}^1$  wässerter Chromalaun) annähernd entsprach. Das saurem Kaliumsulfat lieferte diese Verbindung von grünlich-weisser Farbe, welche beim Erhitzen kalten wiederum grün wurden; die Formel  $\text{Cr}^2\text{O}^3(\text{K}^2\text{O})^2(\text{SO}^3)^2$ . Aehnlich konnten die analogen Natriums und Lithiums in Krystallen dargestellt werden, welche zur Klasse der grünen Chromoxydverbindungen werden durch Kalilauge beim Kochen zersetzt, in verdünnten Säuren sind sie jedoch unlöslich. Also scheint zur Bildung von Krystallen grüner Chromoxyde Trockenheit und hohe Temperatur erforderlich.

Umwandeln der Modificationen der A. Etard <sup>1)</sup> werden grüne Chromoxydsalze durch auch durch Rhodankalium sofort violett. Das anfallende grüne Hydroxyd löst sich in conc. Essigsäure in violetter Farbe. Die violetten Salzlösungen werden durch deren Salze sofort grün, können aber dann nicht in die violette Form zurückgebildet werden. Bekannte grüne Salze durch Salpetersäure nur langsam in die violette Form überführt.

Chromarsenit. Wird eine heisse, concentrirte Lösung in heiss gesättigte Lösung von arseniger Säure wird zunächst die Flüssigkeit grün, bei fortgesetzter Zersetzung jedoch ein dunkelgrünes Pulver ausgesetzt  $\text{Cr}^2\text{As}^2\text{O}^6$ . (R. H. C. Nevile <sup>2)</sup>.)

Reaction auf Chromsäure. Die bekannte Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Kaliumbichromat bei Gegenwart von Kaliumbichromat empfiehlt R. H. C. Nevile <sup>3)</sup> als qualitatives Erkennen der Chromsäure, da noch Kaliumbichromat in der Lösung zuweisen sei. Metallsalze hindern die Reaction mit Essigsäure und Alkalihydroxyde.

Ueberchromsäure. Durch Prüfung wieviel Wasser zur Zersetzung einer gewissen Menge angesäuerten Chromoxyds nöthig ist, glaubt T. Fairley <sup>4)</sup> für die Formel  $\text{CrO}^6 + 3\text{H}^2\text{O}$  annehmen zu dürfen.

Eine neue Untersuchungsmethode der Chromsäure begründete W. Dittmar <sup>5)</sup> darauf, dass

1) Arch. Pharm. [3], 9, 259 aus Journ. de Pharm. et de Chim. [4], 22, 258.  
2) Ch. News. 34, 220.

3) Ch. News. 34, 220.  
4) Ch. News. 34, 220.  
5) Glasgow. Ph.



liche Masse, die sich äusserst leicht unter Wärm Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löst.

Krystallisirtes Goldchlorid,  $\text{AuCl}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ , bilde orangefarbenen Krystallen, wenn die erwähnte neut zur Krystallisation verdampft wird. Die Verbindung ihres Gewichtes an Wassen; in trockener Luft v schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig sämr

Goldchlorür,  $\text{AuCl}$ , entsteht mit Leichtigkeit Chlorid bei einer Temperatur von  $185^\circ$ . Nach 2 Zersetzung beendet, was man an der entstehenden kennt.

Golddoppelbromid,  $\text{AuBr}^3 \cdot \text{AuBr}$ , erhält n giessen von pulverförmigem Gold, welches auf  $170^\circ$  Brom. Es hinterbleibt eine fast schwarze, spröde l Gewichtszunahme aufhört, besitzt das Product die  $\text{AuBr}^3$ . Es zeigt auch in Pulverform eine fast sch ist nicht zerfliesslich. Bei  $115^\circ$  zersetzt es sich s in Brom und Bromür; mit Wasser zerfällt es in Bro welch letzteres sich weiter zersetzt. Aether löst au Bromid auf, während das rückständige Bromür lang sodass schliesslich Gold zurückbleibt.

Wasserfreies Goldbromid,  $\text{AuBr}^3$ , erhält dampfen jener ätherischen Lösung, wobei jedoch s nöthig ist, um Reduction zu vermeiden. Das B dunkelbraunes Pulver, welches nicht zerfliesslich Wasser und Aether völlig löst. Diese Lösungen si stand fast schwarz. Die wässrige Lösung wird du weise reducirt.

Wasserstoff-Goldbromid,  $\text{AuBr}^4\text{H} + 5\text{H}$  gender Weise dargestellt. Pulverförmiges Gold üb Brom und fügt nach Beendigung der Reaction für ein Molekül Bromwasserstoff hinzu, d. h. für je 100 Bromwasserstoffsäure von 1,38 spec. Gew. Bei dem sich grosse, dunkel zinnoberrothe, flache Krystalln der Mutterlauge zu trennen und bei einer  $20^\circ$  nich Temperatur zu trocknen sind. Bei  $27^\circ$  schmilzt d Krystallwasser; sonst ist es aber luftbeständig.

Goldbromür,  $\text{AuBr}$ , entsteht, wenn Was einige Zeit auf  $115^\circ$  erhitzt wird. Es ist ein gelbli

1) J. pr. Ch. 18, 344.



Bildung des Spiegeleisens veranlasst. Taberger so spröde als andere Spiegeleisensorten.

**Titan und Säuren.** Darüber, ob beim Metall in Säuren Oxydul- oder Sesquioxydsalze, die früheren Angaben von Wöhler und M. Glatzel<sup>1)</sup> stellte darum Versuche zur Entscheidung und löste das Metall in einer Kohlensäure auf, wobei violette Lösungen erhalten wurden, denen für die Sesquioxydverbindungen beschrieben. Es gelang in dieser Weise die Salze  $Ti^2Cl^6 + 6H^2O$  herzustellen. Letztere Verbindung lässt sich oxidation mittelst Salpetersäure unter Entfärbung des Sulfat des Titanbioxyds (der Titansäure) Titieren. Mit Kaliumsulfat zum Krystallisiren gebracht. Doppelverbindung Titanbioxyd-Kaliumsulfat. Ti. Versuche ein Fluortitan von constanter Zusammensetzung zu erhalten, führten nicht zum Ziel, da neben Titan auftrat; ebensowenig liessen sich aus den Natriumphosphat und Ferrocyankalium in Titan hervorrufen, bestimmte Verbindungen isoliren.

Durch die Versuche ergibt sich das Resultat, dass Titan in HCl und in  $H^2SO^4$  Sesquioxydsalze entstehen; HF l verwandelt das Titan in Fluorid. Titaneisensteine in Säuren verhalten sich anders. Sesquioxyds, was für Rose's Ansicht spricht, dass Titan eine isomorphe Mischung von  $Ti^2O^3$  und Bioxydverbindungen ist das Titan zwischen Zinn und Eisen, in den Sesquioxydverbindungen gehört es dem Eisen, Mangans, Aluminiums und Chroms besonders dem Eisen.

**Titanchloride, Oxychlorid und Sulfid.** Friedel und J. Guerin<sup>2)</sup> haben in einer Reihe von Titanverbindungen studirt.

Durch Einwirkung von Wasserstoff auf Titanchlorid erhielten sie gleichzeitig mit Tetrachlorid auch das Titanbioxyd. Dasselbe ist bei dunkler Rothgluth flüchtig, Pulver und zersetzt sich leicht an der Luft und in Wasser gebracht zischt es wie glühendes Eisen dabei Wasserstoffgas. Es entzündet sich auch beim Erhitzen.

1) Berl. Ber. 9, 1829.

2) Ann. chim. phys. [5] 8, 24; Compt. rend. 82, 509.

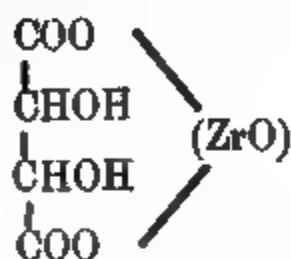




## Platin.

Products ergab Zahlen, welche auf die Formel  $\text{Fe}^3\text{Zr}^3$ , also auf eine Turnbolls Blau analoge Verbindung.

Weinsaure Alkalien liefern mit Zirkonlösungen Niederschlag, dessen Analyse das Verhältniss 1 Atom Weinsäure wahrscheinlich machte. Statt anzunehmen vierwerthige Zirkonium alle Hydroxylwasserstoffe dabei, liegt es viel näher folgende, auch mit den Ergebnissen harmonisirende Formel anzunehmen:



Auffallender Weise krystallisirt. beim Erhitzen ein Zirkonhydrat in Kaliumbitartrat in zugeschmolzener nach dem Erkalten Weinstein mit ganz minimale heraus in der ganz ungewöhnlichen Form seideglänze ohne Zirkon trat diese Erscheinung nicht auf.

Aus der Abhandlung ergibt sich, dass die Analysen mit Silicium sich nicht auf das Gebiet organischen erstreckt und das Zirkonium sich im Gegensatz gegen organische Atomgruppen electropositiv wie ein Element verhält.

**Platin.** Zur Gewinnung des Platins wird (Lipp<sup>1)</sup>) folgendes Verfahren befolgt: Das rohe Erz Gemisch von 1 Thl. Königswasser und 2 Thl. Wasser unter 314 Mm. Wasserdruck gelöst, die Lösung ein die trockene Masse auf 125° erhitzt, bei welcher Palladium und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt werden (sprüchlichen Lösung des Platinerzes in Königswasser durch Salmiak stets einen rothen, Iridium und Eisen Niederschlag.) In der nun mit Salzsäure sauer geklärten Lösung entsteht durch Salmiak ein Niederschlag Platinsalmiak, während Iridiumsalmiak sich beim Mutterlangen abscheidet. Aus der nach der Fällung salmiaks verbleibenden Lösung werden die Metalle durch späne gefällt; der durch Salzsäure vom überschüssigen Niederschlag wird aufs Neue in Königswasser gelöst. Platinsalmiak durch Glühen erhaltene Platinschwamm alsdann in Stücke zerbrochen und im Kalktiegel mit gasgebläses zusammengeschnitten. Das meiste im erhaltene Platin ist nicht rein, sondern enthält wie

1) Dingl. pol. J. 220, 95.



metermaasses für die internationale Metercommission G. Matthey<sup>1)</sup> mitgetheilt. H. Sainte-Claire-Deville und Dumas reichten hieran sachliche Mittheilungen, welche von speciell chemischem Interesse sind.

**Platinmohr.** Wird Platinchloridlösung mit Glycol Sieden erhitzt, so scheidet sich ein wenig activer Platin. Nach Milan R. Zdrawkowitch<sup>2)</sup> erhält man jedoch lytisch sehr energisch wirkendes Product, wenn man 15 ccm von 25—27° B. und 10 ccm. Kalilauge von 1,08 spec. Gew. zum beginnenden Sieden erhitzt und nun tropfenweise 1 g Platinchlorid von der für analytische Zwecke benutzten Concentration zufügt. Augenblicklich scheiden sich schwarze Flocken ab, welche, wenn die Flüssigkeit einige Minuten gekocht hat, lässt man sich absetzen und wäscht es durch kochende Salzsäure durch kochendes Wasser aus. Die angegebenen Mengen brauchen nicht streng eingehalten zu werden; bei einem Ueberschuss an Kalilauge entsteht jedoch ein sehr schöner, an der Oberfläche haftender Platinspiegel.

**Magnetisches Platin aus Nischne-Tagilsk analysirt<sup>3)</sup>.** Es enthält Osmium-Iridium, Eisen, Chromeisen und ein Silicat. Daubrée<sup>4)</sup> weist auf das analoge Verhalten des Nickels im Meteoreisen hin.

**Siliciumplatin, Pt<sup>2</sup>Si,** erhielt Anthony Guyard durch Zusammensetzen von krystallisirtem, gepulvertem Silicium mit Platin. Es schwamm als weisse, krystallinische Masse von metallischem Glanz. Die Verbindung wird langsam, aber vollständig von Wasser zersetzt.

Nach Boussingault's<sup>5)</sup> Untersuchung über die Bildung von Silicium- und Kohlen-Platin, werden Platin, Palladium und Ruthenium bei Rothgluth durch Kohle nicht oxydirt. Kieselsäure ist bei sehr hoher Temperatur durch Kohle reducirt. Beim starken Erhitzen von Kieselsäure mit Kohle findet keine Reduktion statt. Beim Erkalten an der Luft kein Silicium, da dasselbe wieder oxydirt wird; befindet sich jedoch während der Operation eine kleine Menge in geringer Entfernung über der Masse, so wird Siliciumplatin gebildet.

**Platin und Cyankalium.** Wird nach H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray<sup>7)</sup> Cyankalium mit Platinmohr in einer Röhre auf 500—600° erhitzt, während ein mit warmem Wasser

1) Compt. rend. 88, 1090; 1091; 1093; 1096.

2) Bull. soc. chim. 25, 198; Ann. Ch. 181, 192; Pharm. Z. Russl. 15, 275.

3) Compt. rend. 82, 1116.

4) ibid.

5) Bull. soc. chim. 25, 210

6) Ann. chim. phys. [5] 1, 181; Auszug Compt. rend. 82, 241.

7) Compt. rend. 82, 241.



Krystalle; nur das basische Hydrargyrosalz ist unlöslich werden die Mn-, Co-, Ni-, Cu-, Zn- und Al-Salze völlig : übrigen sind beständig oder geben nur Krystallwasser ab. warum einige Metalle (Beryllium, Ferro- und Ferri-Eis dium) keine Platonitrite liefern, ist in der Neigung der lösungen begründet, unter Abgabe von salpetriger Sä platonitrite überzugehen.  $2(R-O-NO=NO-O-Pt-O-NO= (R-O-NO=NO-O-Pt-O-Pt-O-NO=NO-O-R) + 2(R-O-N$  Ausser der Silberverbindung, welche grün ist, sind alle lebhaft roth.

Ueber amidartige Derivate des Platins si »Amine«.

**Palladium.** Verhalten in einer Alkoholfla reits im Jahre 1824 hatte F. Wöhler<sup>1)</sup> die Beobachtung dass sich Palladium, sowohl als Schwamm wie als blank einer Alkoholflamme berusst, wobei sich blumenkohlz zweigte Anhäufungen von Kohle bilden, welche nach brennen ein feines Skelett von Palladium zurücklassen. das Verhalten in einer Leuchtgasflamme. W. hatte diess eine besondere Affinität des Palladiums für Kohlenstoff zu zu müssen geglaubt; nach der Beobachtung Graham Eigenschaft jenes Metalls Wasserstoff zu absorbiren, ist erwähnte Verhalten wohl hiermit in Zusammenhang z Besondere Versuche zeigten, dass Palladium nicht im : Aethylengas etc. aufzunehmen, dass es jedoch bei Glühl weit unter der Temperatur, bei welcher Aethylen sich zer unter Kohleabscheidung zu zerlegen vermag.

**Wasserstoffpalladium.** Weiterhin beschreibt F einen Apparat, welcher sehr geeignet ist die Beladung diumschwamm mit Wasserstoff in Vorlesungen zu zeigen.

Ueber die Nichtanwendbarkeit des Pallad rids als Reagens auf Jod in besonderen Fällen siehe cyankalium und bei Jod pag. 82.

**Palladocyankalium, PdCy<sup>4</sup>K<sup>2</sup>,** erhält man in Gestal Säulen nach Vidau<sup>2)</sup> durch Auflösen des aus Chlorpalladi Kali gefällten Niederschlags in Cyankalium und Eindampfung in Flüssigkeit. Das Palladium ist darin durch die gewöhnli gentien nicht zu erkennen, die Zerstörung der Pallado gelingt nur schwierig und erfordert die Hülfe von Kö Da diese Verbindung Calcium, Barium, Zink und Eisenox aber Magnesium, Aluminium und Eisenoxyd aus den b

1) Berl. Ber. 9, 1713; Ann. Ch. 184, 128. 2) Arch. Pharm. [3], 9, 3f



können, denn beim Auflösen in Kalilauge entwickelt sich Gas und es entsteht ein dunkelgrünes Salz von der Formel  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ .

Es sind daher folgende Säuren des Rutheniums zu nennen: Ruthenige Säure,  $\text{RuO}_3$ , welche mit Kali eine Lösung bildet; Heptaruthensäure,  $\text{Ru}_2\text{O}_7$ , mit Kali ein grünes Salz  $\text{KRuO}_4$  bildend und Hyperruthensäure, welche keine Salze bildet, flüchtig ist und sich bei  $108^\circ$  unter Expansion zerlegt.

Weiterhin beschrieben die Vff. eingehend die Eigenschaften des Rutheniums und seiner Legirungen einzuschläglichen Wege.

**Vanadium.** Ueber physikalische Wirkungen des Vanadiums berichtete Priestley <sup>1)</sup>.

Darstellung zahlreicher Vanadiumverbindungen. Anthony Guyard <sup>2)</sup> gab eine Zusammenstellung auf eigene Erfahrung gegründeten Vorschriften für die verschiedensten Vanadinverbindungen.

Beschrieben ist die Darstellungsweise des Vanadiumbromürs, -fluorürs, -nitrats, -sulfats, -fluorsilicats, -citrats, -succinats. Vom Oxyd ist die Gewinnung durch Borats und Pyrophosphats beschrieben. Ferner beschrieben die Alkalisalze der Vanadinsäure und speciell das Ammoniumdivanadats.

Auffallender Weise erklärt er die bekannte Vanadinsäure, die seither als Metavanadinsäure galt, für nichts Anderes als Ammoniumsalz der Vanadinsäure, da beim Erhitzen Ammoniak entweicht. (Es ist vielleicht nicht unnöthig darauf hinzuweisen, dass die meist sehr einfachen Darstellungsmethoden der Vanadinverbindungen ohne irgend welche Belege über die Reinheit der Producte vom Vf. mitgetheilt sind. Ref.)

Sulfate des Vanadintetroxyds beschrieb B. V. Die unlösliche Verbindung  $\text{Vd}^2\text{O}^4(\text{SO}^3)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$  entsteht durch Abdampfen der schwefelsauren Lösung des Pentoxyds oder durch Reductionsmitteln; die Substanz bildet blaue Krystalle, die in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich sind, die sich leicht in heissem Wasser auflösen und zerfließen in eine honigartige, blaue Masse. Wird der Rückstand der wässrigen Lösung mit Alkohol ausgezogen, so bleibt die lösliche Verbindung  $\text{Vd}^2\text{O}^4(\text{SO}^3)^2 + 15\text{H}^2\text{O}$  zurück. Durch Behandlung der erwähnten Sulfate mit conc. Schwefelsäure entsteht ein hellgrüngrünes Pulver aus der Formel  $\text{Vd}^2\text{O}^4(\text{SO}^3)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ .

1) R. Soc. Proc. 24, 40.

3) Berl. Ber. 9, 867;

2) Bull. soc. chim. 25, 350.

Jahresbericht d. r. Chemie. IV. 1876.





Blau übergeht. Von den Salzen der  $Vd^{2}O^{4}$  mit M beschrieben: Kaliumhypovanadat,  $(Vd^{2}O^{4})^{1}$  triumsalz analog  $+7H^{2}O$ , Ammoniumsalz an riumsalz  $(Vd^{2}O^{4})^{2}BaO+5H^{2}O$ , werden aus schwe dioxyd oder dem Oxychlorid durch Zusatz von Metallhydroxyd im Ueberschuss erhalten. Die d Wasser leicht, in Alkalien schwer lösliche, rothbra Substanzen. Das Bariumsalz ist selbst in heissen löslich, rothbraun und amorph. Ein Bleisalz, Silbersalz,  $Vd^{2}O^{4}Ag^{2}O$ , wurden durch Fällung de Bleiacetat oder Nitrat und Silbernitrat dargestel erstere einen braunen, das letztere einen schwarze

Vanadiummineralien. Vanadium ist in schen Eisenerzen gefunden worden (I. Walz<sup>1</sup>), (

Roscoelit nannte James Blake ein von H. E suchtes Vanadiummineral aus San Francisco. Dassel Vanadium und entspricht der Formel  $(Al^{2}O^{3} \cdot Vd^{2}O^{6} + H^{2}O$ .

Als Mottromit bezeichnete Roscoe ein Keupersandstein in Cheshire; es besitzt die Form  $2(PbCu)(OH)^{2}$ .

Pittacanit enthält etwa 19 Proc. Van Genth<sup>4</sup>.)

Niobium. Stickstoff- und Kohlensto der Beobachtung H. Sainte-Claire-Deville' bium grosse Neigung, sich mit Stickstoff zu ver Reindarstellung erschwert.

A. Joly<sup>5</sup>) hat nun gefunden, dass auch d mit Niobium verbindet, so dass beim Schmelzen Soda und Kohle im Kohlentiegel Producte erhalten Stickstoff und Kohlenstoff enthalten. Bei Nickels lange, violettgraue Krystallnadeln gebildet. Da von Sauerstoff, da es mit Chlor nur Niobchlorür Spar von Oxychlorür; es ist ein Gemenge von St Kohlenstoffniobium in wechselnden Verhältnissen. oxyd werden beim Erhitzen mit der Substanz und reducirt; auf diese Zersetzung begründet Vf. au des Stickstoffgehalts der Verbindung.

Je nach der angewandten Reactionstemperat

1) Americ. Ch. 6, 453.

2) Americ. Ch. 7, 41.

3) R. Soc. Proc. 25, 109.

4) Sill. americ.

5) Bull. soc. ch rend. 82, 11



Fällung der Phosphorsäure benutzte Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure setzt bei der Aufbewahrung im Tageslicht einen gelben, krustenartigen Niederschlag ab. Derselbe enthält keine Phosphorsäure, wie man zuweilen glaubt, sondern ist wohl eine besondere Modification der Molybdänsäure. M. Jungck <sup>1)</sup> räth daher die frisch dargestellte Lösung in dunkeln Glasflaschen aufzubewahren.

Eine Untersuchung Hans Thürach's <sup>2)</sup> bezüglich verschiedener Molybdänglanze ergab, dass Molybdänsäure oder Calciummolybdat stete Begleiter des Molybdänglanzes sind. Das Auftreten freier Molybdänsäure, sowie von Calcium- und Strontiumsulfat erklärt sich durch die Oxydation des Glanzes zu Molybdänsäure und Schwefelsäure, welche letztere beigemengte Calcium- etc. -carbonate zersetzt. Durch Salzsäure lassen sich dem Molybdänglanz alle fremden Bestandtheile entziehen, und ist dieser dann durch Salpetersäure von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. für analytische Untersuchung am leichtesten aufzuschliessen.

J. W. Mallet <sup>3)</sup> gab folgende Mittheilungen über Reactionen der Wolframsäure:

1) Wird zu einer Lösung eines alkalischen Wolframiats conc. Salzsäure im Ueberschuss gesetzt, so entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich jedoch grösstentheils wieder auflöst.

2) Die so bereitete saure Lösung der Wolframsäure nimmt, wenn sie mit kleinen Stückchen Zink nach und nach versetzt wird, verschiedene Farben an, von denen ein brillantes Magentaroth am bemerkenswerthesten ist.

3) Setzt man der salzsauren Lösung zuerst KCNS und dann Zink zu, so wird sie tief grün.

4) Wenn die Lösung eines alkoholischen Wolframiats zuerst mit Rhodankalium, dann mit einer grossen Menge Wasser, nachher mit Salzsäure und schliesslich mit Zink versetzt wird, so entsteht eine schöne Amethystfarbe.

5) Die bekannte Blaufärbung der Wolframlösungen lässt sich am besten durch hydroschweflige Säure erzeugen.

Die Einwirkung organischer Säuren auf wolframsaures Kalium und Natrium studirte J. Lefort <sup>4)</sup>. Angewandt wurden Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure in verschiedenen Verhältnissen und dabei beobachtet, dass bei den drei ersten Säuren das Natrium nur zum Theil an die organische

---

1) Z. anal. Ch. 15, 290.

2) J. pr. Ch. 14, 305.

3) Ch. Soc. J. [2], 18, 1228.

4) Ann. chim. phys. [5], 9, 93; im Auszug: Compt. rend. 82, 1182.



## Organische Chemie

### Allgemeines.

Auf eine Abhandlung von Victor Mey. Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs, worin die verschiedenen Beobachtungen zusammenstellen die Möglichkeit der Existenz einer aus drei Kohlen geschlossenen Kette sprechen, sei verwiesen.

Auf Abhandlungen von W. Odling <sup>1)</sup> über Kohole und von Armstrong <sup>2)</sup> über systeme organischer Verbindungen kann nur verwiesen

In etwas erweiterter Fassung wiederholt theoretische Betrachtungen über die Carbonyl sächlich den Kampher in den Kreis seiner Bet ständige Ignorirung sämtlicher Erungenschaft in Bezug auf die Erkenntniss der chemischen Verbindungen seitens Berthelot's überhebt uns gehend über diese Theorien zu berichten.

Im Anschluss an eine Mittheilung Wred wohl Toluol als auch Camphersäure beim Er stoff nach Berthelot's Methode nur Kohlenw  $C^nH^{2n}$  nicht der Reihe  $C^nH^{2n+2}$  wie Berthe stehen, macht Letzterer <sup>3)</sup> nun genauer auf merksam unter welchen aromatische Kohlenwa übergehen. Diese sind: Erhitzen mit stark co (ohne Phosphor) auf  $280^\circ$  im Oelbade (nicht wendung des 80- bis 100fachen Gewichts an Jodwasserstoffsäure <sup>4)</sup>). So entsteht aus Tol stoff  $C^7H^{10}$ .

1) Ann. Ch. 180, 192.

2) Phil. Mag. 1876, 1, 205; Ch. News, 88, 156; 177.

3) Ch. News. 88, 156; 177.

4) Ann. chim. phys [5], 6, 460.

5) Jahresb. f. r. Ch 1874, 128.

6) Berl. Ber. 8, 769.

7) Bull. soc.

8) Hier muss dass Wre theilung Angabe r und HJ  $C^6H^{10}$  erl



Kohlensäure und Stickstoff zu einander war sehr schwankte innerhalb der Grenzen 118,08 und 2,66 zu 1 von ca. 1200 CC. Inhalt war der gefundene Stickstoff grösser als bei solchem von nur 350 CC. Inhalt. Da allen diesen Versuchen aus dem Versuchskolben mit Quecksilberpumpe, die mittelst eines Kautschukschlauchs Kolben befestigt wurde aus den letzteren ausgepumpt Versuchen dagegen wo die Versuchskolben direct unter geöffnet wurden und bei welchen das Gas das in denselben war unmittelbar in das Eudiometerrohr einströmte, fand keine Spur Stickstoff in demselben vor. G. H. ist daher gegen den ersten Versuchen beobachteten Stickstoff nicht als Product der Reaction, sondern als ein, während des Anspumpens durch Kautschuk eingedrungenen fremden Körper anzusehen und daher zur Ansicht, dass Stickstoff nicht in freiem Zustande bei der beschriebenen Reaction auftritt.

Einen **Dysodil** von Rotl bei Bonn hat A. H. C. analysirt. Das mit Wasser und Salzsäure gewaschene und getrocknete Mineral wurde analysirt, ebenso das mit concentrirter Salzsäure behandelte Mineral. Aus den Werthen schliesst A. H. Ch., dass der verbrennliche Tarsal folgende Zusammensetzung habe:

C	H	S	N
69,01 %	10,04 %	2,35 %	1,70 %

Der Schwefel, so vermuthet er, sei an Eisen gebunden, Asche, entgegen dem Tasmannit<sup>2)</sup>, in welchem eine Schwefelverbindung angenommen werden müsse.

Zur Darstellung von Chlor- oder Bromsubstitutionsprodukten solcher Körper, auf welche die Halogene nur langsam bei niedriger Temperatur einwirken, leitet O. Damoiseau<sup>3)</sup> die Verhältnisse gemischten Stoffe dampfförmig über auf erhitzte poröse Thierkohle<sup>4)</sup>. Es gelingt so leicht, alle Chlorsubstitutionsprodukte desselben zu gewinnen.

Ebenso bilden Aethylbromid, sowie Aethylenbromid alle Bromderivate.

Bei durchgreifender Chlorirung (Erhitzen mit JCl<sub>3</sub>) liefert nach V. Merz<sup>5)</sup> die Mehrzahl der aromatischen

1) Ch. News. 84, 155.

2) Ch. News. 10, 279.

3) Compt. rend. 88, 60; s. a. pag. 7 dieses Berichtes.

4) Diese Thierkohle bereitet man am besten durch Glühen einer Mischung

getrockneten Blutes mit Wasser, Auslaugen der Masse mit Wasser und nochmaliges Glühen.

5) Berl. Ber. 9, 1048;





gab im ersten Fall Aethylenchlorobromid (Sdp. 1  
zweiten Aethylenchlorid. Essigsäure lieferte M  
Bei anderen Verbindungen der Fettreihe konnten  
Resultate erhalten werden. Milchsäure, Wei  
unter starkem Aufschäumen und Schwärzung ze  
Glycerin und einigen zusammengesetzten Aethe  
günstigere Resultate erhalten werden. Die Beobac  
steinsäure standen im Widerspruch mit den  
Müllers <sup>1)</sup>, der aus dieser Säure und  $\text{SbCl}^5$  M  
säure erhalten zu haben angibt. C. W. L. konnte  
nicht gewinnen. Einfach und glatt substituierend  
Benzol und bildete zuerst Monochlorbenzol und  
benzol. Benzoëssäure lieferte Mono- und Dichlorbenz  
wurde durch  $\text{SbCl}^5$ , selbst nach Verdünnung dur  
Abkühlen vollständig unter Schwärzung zersetzt  
Verbindungen zu geben. Salicylsäure liess sich  
misch von wenig Monochlor- mit viel Dichlorsal  
214°) umwandeln, als sie mit ungefähr 3—4 Mol  
gelinde erwärmt wurde; weniger  $\text{SbCl}^5$  anzuwen  
rathsam, da sonst die Reaktionsmasse zu bald fe  
durch stärkeres Erwärmen flüssig erhalten werden  
bildete Monochlorsalicylsäure wurde nicht  
luter Reinheit erhalten; sie schmolz bei 163° (B  
Schmp. einer Chlorsalicylsäure bei 167,5° <sup>2)</sup>),  
schwerer lösliche Dichlorsalicylsäure leicht  
war. Aus einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol mi  
konnte sie in weissen, säulenförmigen Kryställchen  
In Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leich  
214°, wobei unter theilweiser Zersetzung sublimir  
gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.  
Kochen der Dichlorsalicylsäure mit Kalilauge oder  
dampfen mit überschüssiger Kalilauge bis nahe zu  
ein Gemisch mehrerer Oxysäuren erhalten, worunt  
und Oxysalicylsäure sich befanden. Glatter verlief  
von  $\text{SbCl}^5$  auf p-Oxybenzoëssäure. Wurde 1  
mit 2 Mol.  $\text{SbCl}^5$  gelinde erwärmt so bildete sich  
p-oxybenzoëssäure, schöne, weisse Nadelchen  
bis 170° <sup>3)</sup>), die mit  $\text{PCl}^5$  behandelt ein Chlorid ga  
Kochen mit  $\text{H}^2\text{O}$  in die bei 201° schmelzende I

1) Zeitschrift Ch. Pharm. 1862, 102.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 304.

3) Peltzer (Ann. Ch. Ph. 146, 287)

fand den Schn

oxybenzoëssäure



prüft und fanden, dass sie für Stickstoff vortrefflich weniger gute Resultate gab.

J. L. W. Thudichum und H. W. Hake <sup>1)</sup> finder, welchen man bei der organischen Elementaranalyse, dass man Kupfer, welches im Wasserstoff reducirt ist, in den Verbrennungsröhren vorlegt höchsten welcher Fehler übrigens noch dadurch vermieden man das Kupfer in Kohlensäure erkalten lässt.

G. St. Johnson <sup>2)</sup> rath, nur solche Kalilauge Elementaranalysen als Absorptionsflüssigkeit an frei von Nitriten ist. Auch ist nach seinen Erfahrungen von im Wasserstoff reducirtem Kupfer da der von dem Kupfer eingeschlossene Wasser bei Verbrennung zu Wasser oxydirt wird.

P. Champion und H. Pellet <sup>3)</sup> bestimmen Salpetersäureäthern (Nitroglycerin, Schiessbaumwolle) die Substanz mit Normaleisensalz, HCl und verdünnt und entweder das gebildete NO messen oder das oxyd volumetrisch bestimmen.

Zur Frage der Stickstoffbestimmung in Eisen hat Leo Liebermann <sup>4)</sup> einen Beitrag geliefert. Seeger und Nowak <sup>5)</sup> an und behauptet die Ullmann-Varrentrapp'schen Methode.

Karl Zulkowsky <sup>6)</sup> beschreibt einen höchst einfachen Apparat, der bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung das Quecksilber ersetzt und die Anwendung von Quecksilber überflüssig macht. Der Apparat hat den gleichen Zweck hat ein Apparat, welcher von Liebermann beschrieben wurde.

In zwei Abhandlungen beschreibt G. Brünne, die gleichzeitige, quantitative Ermittlung der Stickstoff- und Phosphorbestimmung in organischen Substanzen und eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts in Leuchtgas. Nach derselben werden die zu analysirenden Substanzen (entweder für sich oder mit Aetzkalk gemengt) mit Aetzkalk braunt und die Verbrennungsproducte mit Sauerstoff durch gekörnten Aetzkalk geleitet. Im Aetzkalk werden Phosphorsäure und Schwefelsäure nach bekannten Methoden nachgewiesen.

Zur Nachweisung von Schwefel (als solchem,

1) Ch. Soc. J. 1876, 2, 251; Ch. News. 126; 1875, 98, 218.

2) Ch. Soc. J. 1876, 1, 178.

3) Compt. rend. 88, 707.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 434; 1874,

5) Ann. Ch. 181,

6) Ann. Ch. 182,

7) Bull. soc. chim.

8) Z. anal. Ch. 1



secundärem Butylalkohol kann in gleicher Weise, weniger leicht in Alkohol überführt werden. (A. Bu

Eine Abhandlung von Berthelot<sup>2)</sup> über die **g** **ation** einiger **Kohlenwasserstoffe** enthält abgesehen von tatsächlichen Angaben über die schon früher referirt w theorethische Speculationen auf die verwiesen werden

J. W. Thomas<sup>4)</sup> hat das Vorhandensein von e **Methan**, **Aethan**, **Propan** und **Butan** in einigen Ko statirt. Im Uebrigen sei auf die ausführlichen Abb »Gase in Kohlen« verwiesen.

Die im Laboratorium von V. Meyer ausgeführte **Nitroverbindungen der Fettreihe**, deren bereits früh richten Erwähnung geschah<sup>5)</sup>, sind im Zusammenf ührlich veröffentlicht worden<sup>6)</sup>.

Auf alkoholische Lösungen **organischer Haloge** wirkt **Zink** in verschiedener Weise ein. Aethylend durch granulirtcs Zink bei gelindem Erwärmen stü und  $\text{ZnBr}^2$  zersetzt. In gleicher Weise reagirt gew pylendibromid und Aethylendijodid, Aethylrid wird dagegen unter besagten Bedingungen nur methylendibromid gar nicht angegriffen. A halten lässt sich der Schluss ziehen, dass die Abschei atomen nur dann leicht vor sich geht, wenn diese barten Kohlenstoffatomen verbunden sind.

Weingeistige Chloroformlösung wird von g nur langsam, von Zinkstaub unter Entbindung von angegriffen. Die Gasentwicklung geht nur dann g wenn man wässrigen Alkohol zur Lösung angewand eine Betheiligung des Wassers an der Reaction schließ gleichen Bedingungen wird Aethyljodid leicht zu (A. SabanJeff<sup>7)</sup>.)

L. Henry<sup>8)</sup> stellt das Gesetz der Addition von **Säure an ungesättigte Verbindungen** auf, welche  $\text{—CH=CH}^2$  enthalten. Dasselbe lautet: Das Hydroxy das wasserstoffreichere, das Chlor an das wasserstoffä Kohlenstoffkette an. H. befindet sich in Widerspi kownikoff, welcher die entgegengesetzte Anlag

1) Ann. Ch. 180, 245.

140; 141; 143 b

2) Ann. chim. phys. [5], 6, 449.

96 bis 99.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 147; 162; 179; 1875, 94.

6) Ann. Ch. 180, 11

7) Berl. Ber. 9, 181

4) Ch. Soc. J. 18, 793; 1876, 2, 144.

8) Compt. rend. 82,

5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 133; 134;



den Schwefelgehalt des Leuchtgases von Odessa bestim-  
englischen Kubikfussen 2 Gr. Schwefel gefunden.

Die Löslichkeit von **Amylalkohol**, **Butylalkohol**, **Äther** in **Wasser** nimmt mit steigender Temperatur ab. Diese Erscheinung beruht auf der Eigenschaft der genannten Substanzen beständige Hydrate zu bilden.

Die Löslichkeit des **Wassers** in diesen Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur zu. Dies weist darauf hin, dass Lösungen von Wasser in besagten Substanzen entweder enthalten oder dass letztere unter den gegebenen Bedingungen löslich sind. (W. Alexejeff<sup>1)</sup>).

### Kohlenwasserstoffe $C^nH^{2n+2}$ .

**Chloroform** und  $SbCl^5$  siehe p. 106.

Ad. Claus<sup>2)</sup> gibt an, dass er vergeblich versucht hat, nach den Methoden für die Darstellung dieses Körpers Chloroformactionen zu gewinnen.

**Nitromethan.** Erwärmt man eine Mischung von Nitromethan mit alkoholischer Natronlauge, so erhält man unter 1 und 2 zwei Schichten. Die untere braun gefärbte Schicht enthält ein Natriumsalz gelöst, welches durch Lösen in Wasser in Alkohol in Gestalt feiner, glänzender, nur schwach gelblich erhalten werden kann. Das Salz explodirt beim Erhitzen. Die wässrige Lösung gibt mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung gibt in Äther eine gut krystallisirende, leicht zersetzbare, weisse Säure ab. Mit salpetersaurem Diazobenzol gibt das Nitromethan einen gemischten Azokörper, welcher aus Alkohol in zu Drusen krystallisirt, die einen stahlblauen Schimmer unter Gasentwicklung schmelzen und höher erhitzt in conc. Schwefelsäure lösen sie sich mit rother Farbe.

M. T. Lecco<sup>3)</sup> hat die stickstoffhaltige Säure untersucht. Er nennt sie Methazonsäure und gibt ihr die Formel  $CH_3-CH(OH)-NO$ .

**Nitroäthan.** H. Werner<sup>4)</sup> hält die Beweisführung bezüglich der Constitution des Nitroäthans als Nitroäthan für ausreichend. Die Annahme dasselbe sei der Nitroäthan  $CH_3-CH(OH)-NO$  wird widerlegt durch die Unmöglichkeit, dass ein OH durch ein Halogenatom bei Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure des Phosphors zu ersetzen. Phosphorigsäurehydrat

1) Berl. Ber. 9, 1442.

2) Berl. Ber. 9, 225.

3) Berl. Ber. 9, 394.

4) Jen. Zeitschr. 10.





Carins die Zusammensetzung  $C^2H^3Br^3$  hat e als ein Gemenge von  $C^2HBr^3$ ,  $C^2H^2Br^2$ ,  $CHBr$ .  $C^2H^3Br^3$  (Sdp. 185 bis 186°; aus  $C^2H^4Br^2$  n. dargestellt) entsteht bei Einwirkung von Ag Röhren die Doppelverbindung  $C^2H^3(CN)^3(AgCN)$  in gelblichen Blättchen krystallisirt.

**Trimethyldibromid**,  $CH^3Br-CH^2-CH^3$ . haftesten dargestellt, indem man Allylbromid t trockenem  $BrH$  sättigt und alsdann das Gem in zugeschmolzenen Gefässen auf 165 bis 170° montoff<sup>3)</sup>.) Die Darstellung des Trimeth: A. Kayser beschrieben<sup>4)</sup>.

**Propylencyanür**,  $CH^3-CHCN-CH^2CN$ . weinsäure wird durch Erhitzen von Propylenbrom CNK und Alkohol auf 150° erhalten. Es ist bewegliche Flüssigkeit, die bei 255° bis 263° destillirt<sup>5)</sup>. A. Lebedeff.

**Propylnitrolsäure**,  $CH^3CH^2-C\begin{smallmatrix} NOH \\ NO^2 \end{smallmatrix}$ , ent nitrolsäure<sup>6)</sup> durch Einwirkung von salzsaur aus primärem Nitropropan bereitetem Dibrom krystallisirt in zolllangen, gelben Prismen u setzung bei 60°. In allen ihren Eigenschaften der früher aus Nitropropan und salpetriger Sä (V. Meyer und M. Lecco<sup>6)</sup>.)

**$\beta$ -Dinitrobutan**,  $CH^3-CH^2-CH_2-C\begin{smallmatrix} NO^2 \\ NO^2 \end{smallmatrix}$ , ents wie das  $\beta$ -Dinitropropan<sup>7)</sup> aus dem Butylps durch Oxydation mittelst Chromsäure, als auc Wasserbade (wobei die durch den Zerfall ei psendonitrols freiwerdenden Stickstoffoxyde a wirken). Im gereinigten Zustande bildet das wegliches Oel von angenehm ätherischem Ger action und geringer Löslichkeit in Wasser, in sinkt. Auf conc. Kalilauge schwimmt es ohn Es siedet bei 199° (corr.), wobei nur ein sehr wird. Bei der Reduction mit Zinn und Salz

1) Berl. Ber. 9, 1604.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 98

3) Berl. Ber. 9, 1441, 1608; Ann. Ch. 182, 358.

4) Dissert. München 1875.

5) Ann. Ch. 182, 327.

6) Jahresb.

7) Ibid. 187.

8) Berl. Ber

9) Jahresb.

10) Ibid. 18



zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen unter Bräunung in  $C^2H^5Cl$ ,  $SbCl^3$  und andern Producten. Wird selbst bei in zugeschmolzenen Röhren nach einiger Zeit braun.

Die Amylalkoholverbindung ist am schwierigsten, sie bildet sternförmige Krystalle.

$SbCl^5 + (C^2H^5)^2O$ , fein krystallinisches, grauweiss hygroscopisch, löslich in Aether und Alkohol; Sehr zersetzt sich schon bei  $70^\circ$ .

Bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Methanol steht unter heftiger Reaction das Chlorid der Methansäure  $CH^3-O-SO^2-Cl$ . Durch Einwirkung von Aether auf dieses Chlorid wurde der gemischte Aether  $CH^3-O-C^2H^5$  erhalten, welcher mit Wasser in Aethylschwefelsäurealkohol zerfiel. Derselbe ist also identisch und nicht aus Aethylschwefelsäure und Methylalkohol erhalten (Aether <sup>1)</sup>). (P. Behrend <sup>2</sup>).

Schwefelsäuremethylether, siehe pag. 120.

**Aethylalkohol.** Bei der sehr eingehenden Untersuchung des Siedepunktes von Aethylalkohol mit verschiedenem Wassergehalt, den W. Dittmar und D. R. Stewart <sup>3)</sup>, dass ein Alkohol von nahe 5 % Gehalt an Wasser  $77,4^\circ$  siedet, absoluter Alkohol bei  $77,7^\circ$  siedet. Die Siedepunkte der Alkohole, welche weniger als 28 % Wasser enthalten, liegen in enger Grenze zwischen  $77,4^\circ$  und  $78,0^\circ$ .

Nachweis von Aethylalkohol im Holzgeist. (

Die Nachweisung von Aethylalkohol im Holzgeist (A. Riche und Ch. Bardsy <sup>4)</sup>) auf die den Aldehyden zukommende Eigenschaft, die rothe Farbe des Fuchsin zu verändern. Die entstandene violette Färbung wird durch die Wirkung schwefliger Säure, während Fuchsin dadurch wieder roth wird. Die Nachweisung von Aethylalkohol, welche Mengen reinem Methylalkohol zugesetzt ist, hat keine Bedeutung. Im rohen Holzgeist sind jedoch neben Aethylalkohol und andere Producte vorhanden, welche das Fuchsin durch Destillation bei Gegenwart von Schwefelsäure Substanzen zerstört oder zurückgehalten. R. und B. empfehlen die Weise, dass sie den Holzgeist unter Zugabe von Schwefelsäure und Wasser destilliren. Das Destillat wird mit verdünnter

1) Vgl. S. 120.

2) Berl. Ber. 9, 1336.

3) Journal of the Philosophical Society of Glasgow, 1876.

4) Ann. chim. phys.

Jahresb. f. r. Ch.

5) Compt. rend. 82,



ämyl. Auch Amylacetat und Essigäther werden angegriffen. Es bilden sich Jodamyl oder Jodäthylaluminium.

Verbindungen von Aether mit wasserfreien hat P. Bedson <sup>1)</sup> dargestellt.

Aether und Vanadinoychlorid geben der Formel  $\text{VdOCl}^3 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ . Dieser Körper wird man gleiche Theile der Ingredientien in zugeschnitten auf 60 bis 70° erwärmt. Wird das Einwirkungsp. mindertem Druck auf dem Wasserbade abdestillirt Aether ein braunes Oel über, welches bei genügender Krystallinisch erstarrt. Man kann die Verbindung in prismatischen oder sternförmigen Krystallen erhalten, welche im Lichte rothbrann erscheinen und einen grünen Metallglanz und schon unterhalb 20° schmelzen. Der Körper ist unlöslich und wird von Wasser langsam in Aether, Vanadinsäure zersetzt.

Aether und Titanchlorid wirken heftig. Das Gemisch von gleichen Theilen der Ingredientien dem Abdestilliren des überschüssigen Aethers vorsichtig. Es geht eine bernsteingelbe Flüssigkeit über, welche im kalten erstarrt. Sobald die Temperatur 130° erreicht, wird die Destillation unterbrochen. Bei der Analyse ergab sich eine zwischen 100 und 125° übergegangene Fraction mit gleicher Zusammensetzung  $\text{TiCl}^4 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ . Der Körper ist eine bernsteingelbe, krystallinische Masse, die bei 42° schmilzt und bei 118 bis 120° siedet. Derselbe ist sehr unbeständig und setzt das Wasser mit Heftigkeit unter Bildung von Wasser und Titandioxyd. Aus dem bei 130° bleibenden Rückstand wurde bei stärkerem Erhitzen Friedel'sches Titanhydrin,  $\text{TiCl}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)$ , erhalten. Die reine Verbindung siedet bei 76 bis 78° und siedet bei 186 bis 188°.

Die Einwirkung des Broms auf Natriumäthylat wurde untersucht. Das krystallinische Natriumäthylat, welches Alkohol enthält, wurde durch Erhitzen im Wasserstoff von Alkohol befreit. Der resultirende harte Kuchen wurde in Pulver zerrieben und dies der Einwirkung von Brom ausgesetzt, welche durch einen Bunsen'schen Aspirator mit flüssigem Brom in den Einwirkungskolben geleitet. Die entstandenen flüchtigen Producte wurden in einem

1) Ann. Ch. 180, 285; Ch. Soc. J. [2] 14, 309.

2) Berl. Ber. 9, 1455.



sung gewonnene Bariumsalz,  $(\text{SO}^4\text{CH}^3)_2\text{Ba}$ , krystal glänzenden Blättchen, das Kaliumsalz,  $(\text{SO}^4\text{CH}^3)\text{K}$ , fühlenden Blättchen.

Schwefelsäurepropyläther von ganz mit gesprochenen Aethern übereinstimmenden Eigenschaft der Zersetzung mit Wasser das Bariumsalz,  $(\text{SO}^4\text{C}^3\text{H})$  quadratische Täfelchen, und das Kaliumsalz,  $(\text{SO}^4\text{C}^3\text{H})$  fettglänzende Blättchen.

Schwefelsäurebutyläther aus Isobutylal furyloxychlorid dargestellt lieferte weniger gut krystal als die vorher beschriebenen Aether. Das Bariumsalz stellt undeutliche, gelbe Krystalle dar, das Kaliumsalz hellgelbe, fettglänzende Blättchen.

Schwefelsäureamyläther stellt eine viel von sonst den besprochenen Aethern gleichenden Eigenschaft dar. Das Bariumsalz,  $(\text{SO}^4\text{C}^5\text{H}^{11})_2\text{Ba}$ , krystallisirt in weissen Blättchen, das Kaliumsalz,  $(\text{SO}^4\text{C}^5\text{H}^{11})\text{K}$ , in weissen Krystallen.

Die ganze Reihe der auf diese Weise dargestellt bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destillirbar (bei der Destillation unter bedeutend herabgeminderter Mm. Quecksilberhöhe) bestand das Destillat des Schwefelsäureäthers grösstentheils aus Alkohol, zugleich war schwefeligen Säure bemerkbar. Nur wenige Tropfen Flüssigkeit waren bei 110 bis 125° übergegangen.

Das Destillat ist identisch mit dem von Wetherill<sup>1)</sup> durch Dämpfen rauchender Schwefelsäure in abgekühlten Alkohol und Aether erhaltenen Schwefelsäureäther. Die analytischen Eigenschaften dieser Verbindung differiren sehr wesentlich von dem oben erwähnten Schwefelsäureäther. Insbesondere ist er destillirbar und wird von Wasser erst nach längerer Zeit zersetzt. Die Isomerie der beiden in Frage stehenden Verbindungen kann durch die Annahme erklärt werden, dass die eine dem gewöhnlichen Schwefelsäureäther, die andere dem Oxyäther  $\text{C}^3\text{H}^4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}^2\text{OC}^3\text{H}^3 \end{smallmatrix}$  entspricht. Die Frage kann entschieden werden durch das Verhalten der isomeren Verbindungen gegen Wasser und Sulfhydrat.

Der wirkliche Schwefelsäureäther würde als Kaliumsulfat und Mercaptan ergeben. Die gleichen Resultate erhält man, wenn man das aus dem Aether dargestellte oben beschriebene Kaliumsalz mit Wasser zersetzt.

<sup>1</sup> Ann. Ch. Ph. 66, 117.





trockener Luft durch diese so absorbirt sie Sauer den sauren Aethylborsäureäther,  $C^2H^5-B\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}$  bei  $8^{\circ}$  schmelzende krySTALLINISCHE Substanz, die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr schwach und an Borsäureäther erinnernden Geruch bildet. auf Lackmuspapier und wird von Wasser leicht in Aethylborsäure zersetzt (E. Frankland <sup>1)</sup>).

**Mercaptan.** Die Verbindung von Mercaptan mit H. Müller <sup>2)</sup> beschrieb, ist zusammengesetzt aus  $C^2H^5SH + 18H^2O$ . — Natriummercaptid,  $C^2H^5SNa$ , sowohl aus Natrium, Mercaptan und Aether, als aus Aethylat und Mercaptan. Beim längeren Erhitzen desselben in kohlensäurefreier Luft soll sich  $C^2H^5SO^2Na$  bilden. Phosphormercaptid,  $(C^2H^5S)^3P$ , aus Mercaptan und  $PCl^3$ , ein Oel, von sehr unangenehmem Geruch; zersetzt sich in  $P$  und  $(C^2H^5)^2S^2$ . — Arsenmercaptid. Aus  $AsCl^3$  entsteht  $(C^2H^5S)^3AsCl$ , ein schweres, dunkel bei  $150^{\circ}$  siedendes Oel. Aus Natriummercaptid mit  $AsCl^3$  gelöst konnte  $(C^2H^5S)^3As$  erhalten werden als ein sehr unangenehm riechendes Oel, das sich an der Bildung von  $As^2O^3$  oxydirt. — Antimonmercaptid.  $C^2H^5SH$  vereinigen sich direct mit einander zu einem Oel, bei  $40^{\circ}$  zähe wird und bei  $140^{\circ}$  sich zersetzt in  $HCl$  und met. Sb. — Wismuthmercaptid. Bringt man Mercaptan zu einer Lösung von  $Wismuthchlorid$ , entstehen gelbe, feine, biegsame Nadeln, leicht löslich in Aether, sehr leicht löslich in Säuren; durch Alkalien fällbar; gibt bei  $100^{\circ}$  met. Bi und  $HCl$ . — Zinnmercaptid. Essigsäures Zinnoxidul gibt mit Mercaptan einen sehr leicht oxydirbaren gelben, käsigen Niederschlag. — Zinnmercaptid. Bei Gegenwart von  $CS^2$  entsteht leucocinnoverdünntes Zinnmercaptid  $(C^2H^5S)^4Sn$ , ein dickes, bei  $200^{\circ}$  im Vacuum bei  $-40^{\circ}$  nicht erstarrendes Oel. — Aus Quecksilbermercaptan bei Einwirkung von Salpetersäure eine weisse, vollständig in Wasser unlösliche, in warmer Salzsäure und in Salpetersäure leicht lösliche, unschmelzbare Masse  $(C^2H^5SO^2Hg)^2O$ . — Cadmiummercaptid,  $(C^2H^5S)^2Cd$ , aus Mercaptan und essigs. Cadmium, ist ein weisser amorpher Niederschlag. Ähnlich ist Zinkmercaptid.

Diäthyltetrasulfid,  $(C^2H^5)^2S^4$ , entsteht

1) R. Soc. Proc. 25, 165.

2) Arch. Pharm. |



Niederschlag, der aus heissem Wasser in Gestalt hexagonalen Krystallen sich ausscheidet.

Diäthylmethylsulfincyanid - Quecksilberjodid,

Wird eine Lösung von Cyanquecksilber zu dem methylsulfinjodid gesetzt, so bilden sich unter Einwirkung der wasserstoffsäure tetragonale Krystalle eines gelben Körpers, welcher unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist. Er löst sich in Wasser, kann jedoch daraus nicht erhalten werden. Er schmilzt bei  $115^{\circ}$  zu einem Liquidum, wobei der Geruch nach Carbylamin auftritt.

Das Diäthylmethylsulfinjodid im reinen Zustand ist sehr beständig.

Beim Erhitzen von Diäthylsulfid und Methyljodid in einem geschlossenen Rohr auf  $120^{\circ}$  bildeten sich Trimethyl- und Diäthylmethylsulfid, neben Aethyljodid wie früher schon Cahour beobachtet haben.

II. Aethylmethyläthylsulfinverbindungen.  
Die Darstellung dieser Verbindungen erfordert eine besondere Vorrichtung, welche entsteht, wenn man Methyljodid zu überschüssiger Aethylmethylsulfinjodid tropfen lässt und die Mischung zuletzt am Rückflusskühler erhitzt. Der Siedepunkt des Reaktionsproduktes liegt bei  $66^{\circ}$  (nach Carius <sup>1)</sup>) bei  $58,8$  bis  $59,5^{\circ}$  corr.

Durch Zusammenbringen des Aethylmethylsulfinjodids mit Wasser entsteht das Aethylmethylsulfinhydrat  $S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)J$ , welches in zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. Das Chlorid, das schwefelsaure und salpetersaure Aethylmethylsulfinhydrat durch Neutralisiren des Oxydhydrates mit den entsprechenden Säuren, sind ebenso zerfliesslich wie die analogen Diäthylmethylsulfinverbindungen.

Aethylmethyläthylsulfin-Platinsalz  $[S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , krystallisirt aus wässriger Lösung in anscheinend monoklinen Prismen, welche beim Erhitzen in ein rosarothenes Pulver zerfallen und bei  $186^{\circ}$  unter Zersetzung zerfallen. Wird dieses Salz längere Zeit unter Ersatz des verdunstenden Wassers erwärmt, so krystallisirt es schliesslich in regulären Krystallen, welche bei  $214^{\circ}$  schmelzen, es ist unter Umlagerung das isomere Diäthylmethylsulfinhydratsalz übergegangen.

Aethylmethyläthylsulfin-Goldchlorid,  $S(C^2H^5)(CH^3)(C^2H^5)Cl$

1) Ann. Ch. Ph. 119, 315.



Triäthylselenhydroxyd,  $\text{Se}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{OH}$ , vorigen Verbindung durch Behandeln mit feuchtem stark basische Verbindung konnte unter dem Ex Trockne gebracht werden. Aus der Luft absorbiert wordene Lösung Wasser und Kohlensäure. Vor Basen ist nur das Weinsäuresalz luftbeständig. In kleinen, blassrothen Nadeln von lauchartigem G bitterem Geschmack. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Salzes von der Formel  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^5\text{Se}(\text{C}^2\text{H}^5)_3 + \text{H}$ .

Triäthylselenchlorid-Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$ . Platinchlorid veranlasst in der Lösung des Salzes der Selenbase sogleich einen hellgelben, krystallinigen Niederschlag, der aus heissem Wasser in prachtvoll (spitze Rhomböder mit gerader Endfläche) sich auskristallisiert (Pieverling <sup>1)</sup>).

Triäthyltellurjodid,  $\text{Te}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{J}$ , entsteht von Telluräthyl mit Aethyljodid. Das Telluräthyl von Wöhler und Mallet durch Einwirkung von Jod auf Tellurkalium dargestellt, ist eine rothe, dichte Flüssigkeit, die bereits unter  $100^\circ$  destillirt. Tellurjodid wirken beim Zusammenbringen kaum merklich ein. Wird die Mischung, welche thunlichst einen Ueberschuss von Aethyljodid enthält, am Rückflusskühler auf  $50^\circ$  erhitzt, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu verfilzten gelben Nadeln. Aus wässriger Lösung das Tellurtriäthyljodid beim Verdampfen in grossen schiefen rhombischen Tafeln und Säulen, welche dem System angehören. Der Körper löst sich leicht in kaltem Wasser, in kochendem erleidet er partielle Zersetzung. In Aether ist er unlöslich. Von Schwefelsäure wird er unter Entwicklung von geringen Mengen von Tellurtrioxyd geschmolzen bei  $92^\circ$  und erstarrt wieder bei  $86^\circ$ . Die wässrige Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd (alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche das zu erwartende Triäthylhydroxyd,  $\text{Te}(\text{C}^2\text{H}^5)_3\text{OH}$ , enthält) lässt sich krystallisirt erhalten werden. Die Lösung zieht Kohlenstoff aus der Luft an, welche bei Zugabe von Salzsäure unter Zersetzung weicht. Beim Vermischen der Triäthyltellurchlorid mit Platinchlorid entsteht sofort ein orangerother Niederschlag von Tellurtriäthylplatinchlorid  $[\text{Cl}]_3\text{PtCl}_4$ , welcher in Alkohol und Aether unlöslich ist.

1) Berl. Ber. 9, 1469.



gezwungenster Weise das Auftreten von Isopropylsetzung von norm. Propylamin aus der Entstehung. Ein Theil von salpetrigsaurem Propylamin soll Stickstoff, Wasser und Propylen, von welchem letztere Hälfte sofort wieder mit Wasser zu Isopropylalkohol. Entstehung des primären Propylalkohols ist eine Zersetzung des Amins durch  $\text{HNO}^2$ .

**Isomere gechlorte Propylalkohole.** Die T. L. Henry <sup>1)</sup> sein S. 111 erwähntes Gesetz grün. Das durch Addition von unterchloriger Säure an Propylenchlorhydrin hat die Constitution  $\text{CH}^2(\text{OH})$ , da dasselbe bei der Oxydation mittelst Propionsäure,  $\text{CH}^2\text{CHClCO}(\text{OH})$ , liefert. Durch Chromsäure hatte Markownikoff <sup>2)</sup> Essigsäureacetone erhalten, was denselben zur Aufstellung der Formel  $\text{CH}^2\text{CHCl}$  veranlasste. Die auftretende Essigsäure ist Product der weiteren Oxydation der zuerst gebildeten Säure, wie H. direct nachgewiesen hat, während Aceton gehaltene Körper als das Aldehyd der  $\text{CH}^2\text{CHClCOH}$  anzusehen ist.

Dem durch Hydratation des Allylchlorürs mit Wasser und dem durch Verbindung von  $\text{HCl}$  mit Propylenchlorhydrin spricht H. die Formel  $\text{CH}^2\text{CH}(\text{OH})$ . theilt ihm den Namen Allylchlorhydrin. mit Salpetersäure Monochloressigsäure, mit Chromsäure und bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels. Das oben erwähnte Gesetz der Anlagerung von Halogenen an ungesättigte Verbindungen findet auch seine Bestätigung in den Allylderivaten der allgemeinen Formel  $\text{CH}^2\text{X}$ .

So entsteht aus dem Allylchlorür das Dichlorhydrin  $\text{CH}^2\text{ClCHClCH}^2(\text{OH})$ , welches bei der Oxydation mit Chromsäure und aus dem Allylbromür das Chlorbromhydrin  $\text{CH}^2\text{ClCHBrCH}^2(\text{OH})$ , welches Chlorbrompropionsäure liefert.

**Schwefelsäurepropyläther**, siehe p. 121.

**Methyläthylcarbinol** (secundärer Butylalkohol). G. Wagner <sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Zinkdichlorid, wenn das zinkhaltige Reactionsproduct in Wasser zersetzt wird, gemäss den folgenden Gleichungen:



1) Compt. rend. 82, 1266, 1890; Bull. soc. chim. 24, 23; 25, 388. 2) Jahresb. f. r. 3) Ann. Ch. 181





## Einsäurige Alkohole.

Sdp.  $120^{\circ}4$ . — Acetat Sp. G., 0,8838. Sdp.  $138^{\circ}$   
Sp. G. 0,8700. Sdp.  $190^{\circ}3$ .

Das Valerat war direct durch Oxydation dargestellt. Die daraus erhaltene inactive Valer bei  $174^{\circ}1$  (corr.). — Der linksdrehende Amylalkohol kochen mit überschüssigem Natronhydrat inactiv aus linksdrehendem oder inactivem Alkohol drehender Alkohol erhalten. — Die Erhöhung von  $133^{\circ}$  auf  $134^{\circ}$  beruht auf der Bildung von etw

**Methylpropylcarbinol**,  $\text{CH}^3\text{-CH(OH)-CH}^3\text{-C}$  Bielowobek <sup>1)</sup> durch Hydrogenisation von M dargestellt. Das Ausgangsmaterial war durch trockene Destillation einer Mischung von essigsaurem und buttersaurem Calcium und hatte den Siedepunct  $101$  bis  $102^{\circ}$ . Die Hydrogenation gelang in günstiger Weise bei Anwendung eines Natriumamalgams und einer verdünnten wässrigen Lösung bei einer auf  $45$  bis  $55^{\circ}$  erhöhten Temperatur. Das Methylpropylcarbinol ist eine farblose, brennend schmelzende nach Fusel riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8102 bei  $20^{\circ}$ . Es löst sich in 6 Vol. Wasser bei  $10^{\circ}$  Temperatur. Der corrig. Siedepunkt wurde bei  $118,5$  bis  $119^{\circ}$  beobachtet. Der Alkohol giebt die Jodoformreaction und liefert bei Oxydation mit Chromsäure flüchtige Fettsäuren, deren Silbergehalt des essigsauren und propylsauren annähernd gleich zeigte. Dieser Alkohol dürfte identisch mit dem von Saytzeff <sup>2)</sup> aus Methylpropylketon erhaltenen Carbinol von dem Wurtz'schen <sup>3)</sup> Amylalkohol aus Jodallyl verschieden sein.

Den Angaben von Beignes Bakhoven <sup>4)</sup> über den linksdrehenden Amylalkohol tritt J. A. Lebel <sup>5)</sup> entgegen. Hierfür gehalten hat, könne eine Mischung inactiv mit rechtsdrehendem Amylälther sein. Das eigenthümliche Verhalten des käuflichen Amylalkohols gegen Schwefelsäure, was Lebel beobachtete, führe J. A. L. auf Unreinheit des Alkohols. In seiner zweiten Mittheilung <sup>6)</sup> beschrieb J. A. Lebel die Darstellung des Amylalkohols genauer, sowie die Darstellung und Eigenschaften der Derivate desselben. Jodid (Drehungsverm. bei  $20^{\circ}$  und  $8^{\circ},13'$ ;  $d=1,54$  bei  $15^{\circ}$ ; Sdp. =  $144$  bis  $145^{\circ}$ ), Jodäther ( $d=1,4^{\circ},24'$  für 10 Cm.;  $d=1,225$  bei  $15^{\circ}$ ; Sdp. =  $117$  bis  $118^{\circ}$ ).

1) Wien. Ber. 74, II. 80; Berl. Ber. 9, 924.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 120.

3) Compt. rend. 66, 1179.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 120.

5) Bull. soc. chim. Paris, 1875, 120.

6) Bull. soc. chim. Paris, 1875, 120.

Jahresber. f. r. Ch. 1875, 120.



hat W. Möslinger <sup>1)</sup> dargestellt. Das Ausgang ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* desselben wurde der Octylalkohol erhalten, Untersuchungen von Zincke und Schorlemme zu betrachten ist.

Bei der Darstellung des Jodides aus dem Al einer bei 120 bis 130° übergehenden Fraction O Dasselbe siedete constant zwischen 122 und 123°, leichtflüssig, flüchtig von angenehmem Geruch. war bei 17° = 0,7217. Es scheint identisch mit aus normal secundärem Octylalkohol gewonnenen und besitzt in Folge dessen die Constitution C<sup>8</sup>H<sup>17</sup> male Kette).

Natriumoctylat entsteht beim Eintragen Natrium in mit Petroleumbenzin verdünnten Octylalkohol wird nach einiger Zeit in ein Magma von Krystallnadeln umgewandelt, welche an der Luft zerfallen.

Octyläther,  $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{O}$ , entsteht beim Erhitzen von Natriumoctylat und Octyljodid im Wasserbade auf 100°. Wasserhelle Flüssigkeit von ölarartigem Ansehen Geruch. Siedep. 280 bis 282°, spec. Gew. 0,8419. Schwerlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Aether.

Octyläthyläther entsteht aus Natriumoctylat und Octyläthyljodid. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. In Alkohol und Aether leicht löslich. Spec. Gew. 0,8419. Dampfdichte 78,79 (ber. 79).

Octylsulfid,  $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{S}$ . Aequivalente Mengen Natriumoctylat und alkoholischer Schwefelkaliumlösung werden angewandt. erwärmt. Die Umsetzung erfolgt leicht. Das Octylsulfid siedet über 310° unter Zersetzung. Es stellt sich als eine bewegliche Flüssigkeit von schwach lauchartigem Geruch dar. Spec. Gew. bei 17° 0,8419. Rauchende Salpetersäure wirkt darauf ein. Es bildet sich ein in Wasser und Kaliumhydroxyd unlösliches Product, welches möglicher Weise das dem Aethylsulfid entsprechende Octylsulfon ist.

Mit alkoholischer Sublimatlösung liefert das Octylsulfid

1) Berl. Ber. 9, 998.



Melissyljodid,  $C^{30}H^{61}J$ , entsteht bei Einwirkung von Phosphor auf den Melissylalkohol bei höherer Temperatur. In Ligroin krystallisirte Verbindung stellt weisse, harige, von dem Melissin ähnliche Löslichkeitseigenschaften dar, Schmelzp.  $69,5^{\circ}$ . Bei längerer Einwirkung des Phosphors wird sich allmählig unter Braunfärbung.

Melissylchlorid,  $C^{30}H^{61}Cl$ , entsteht durch Einwirkung von  $PCl^5$  auf Melissin. Dasselbe ist in den für die Lösungsmitteleigenschaften etwas leichter löslich als dieses, beim Erkalten der heissen Lösungen als Gallert  $64,5^{\circ}$  und erstarrt bei  $63,5^{\circ}$  zu einer spröden, krümeligen Masse.

Melissylhydrosulfid,  $C^{30}H^{61}SH$ , entsteht durch Einwirkung von conc. alkoholischen Lösungen von Melissylchlorid auf Kaliumhydrosulfid. Es stellt ein geschmack- und geruchlos dar, welches sich nur in siedendem Benzol oder Aether löst. Es schmilzt bei  $94,5^{\circ}$  und erstarrt wieder zu einer spröden, durchscheinenden Masse.

Melissylsulfosäure konnte aus Melissylhydrosulfid nicht erhalten werden. Bei  $140^{\circ}$  fand die Zersetzung statt.

Melissylamin. Bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf geschmolzenes Melissyljodid wurde schliesslich ein Salz erhalten, der den Schmelzpunkt  $78^{\circ}$  zeigte. Der Stickstoffgehalt zeigt, dass derselbe ein Gemisch der drei möglichen Ammoniumsalze ist.

Melissinsäure,  $C^{30}H^{60}O^2$ , entsteht durch Einwirkung von Kalikalk auf Melissin bis auf  $220^{\circ}$ . Wasserstoff entwickelt. Die Säure krystallisirt in glänzenden Schuppen, welche bei  $88,5^{\circ}$  schmelzen. In Aether schwierig, leicht von siedendem Alkohol aufgenommen.

Melissinsäure Salze. Bleisalz,  $(C^{30}H^{59}O^2)_2Pb$ , abfärbendes Pulver, welches aus seiner Lösung in Aether in glänzenden, starken Nadeln krystallisirt. Silber- weisse, amorphe, lichtempfindliche Masse. Schmilzt bei  $95^{\circ}$  unter Schwarzfärbung. Kupfersalz, hellgrün. Kaliumsalz, weisse, glänzende Schüppchen, welche zu einer trüben Flüssigkeit löslich, welche bei Verdünnung mit Wasser ein saures Salz abscheidet.

Ester der Melissinsäure. Melissylacetat,  $C^{30}H^{59}O-OC^2H^5$ , aus dem Silbersalz beim Erhitzen erhalten, bildet weisse, leichte Massen von weicher Consistenz, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Schmelzp.  $73^{\circ}$ , ist geruch- und geschmacklos. Melissylbutyrat,  $C^{30}H^{59}O-OC^4H^9$ , aus dem Silbersalz beim Erhitzen erhalten, bildet weisse, leichte Massen von weicher Consistenz, leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Schmelzp.  $73^{\circ}$ , ist geruch- und geschmacklos.



87° und hat das spec. Gew. 1,143 bei + 10°. Das Chlorpropylen siedet bei 33 bis 35° und ist isomeres Methylchloracetol erhaltenen Chlorpropylen,  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2$ . Siedepunkt bei 23 bis 25° liegt. Mit Brom verbindet sich Chlorpropylen zu einem Dibromid,  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CHBrCH}_3$ , 177 bis 177,5° (corr.) siedet, während das isomere Dibromid bis 170° (corr.) siedet. Das gewöhnliche Propylen  $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$  liefert mit alkoholischer Kalilösung erwähnten isomeren Chlorpropylene, aus welchem HBr zwei isomere Chlorobromüre des Propylens,  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CHBrCH}_3$  (Sdp. 110°) und  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CHClCH}_3$  (Sdp. 92°) entstehen. Chlorpropylene liefern mit alkoholischer Kalilösung das Propylenchlorür, welches mit Kaliumacetat kein Diacetat, sondern wird in Chlorpropylen  $\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$  in dem zu gleicher Zeit Chlorkalium und Essigsäure (Reboul<sup>1)</sup>.)

**Allyljodid** bereiten J. Kanonnikoff und A. B. aus Glycerin, indem sowohl bei der Bereitung als bei der Destillation der Produkte ein Strom  $\text{CO}_2$  durch die Vorrichtung geleitet wird, um öfters vorkommenden Explosionen vorzubeugen.

**Pseudobutylene**,  $\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_3$ , ist, wie J. Kanonnikoff bemerkt hat, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich, während Isobutylene leicht löslich ist.

Das schon von Butlerow<sup>4)</sup> aus Isobutylene dargestellte Chlorhydrin siedet nach L. Henry<sup>5)</sup> spec. Gew. des Dampfes = 3,62. B. hatte es durch Erhitzen in Pseudobutylalkohol verwandelt. L. H. hat durch Oxydation mit Salpetersäure eine Chlorbuttersäure, ca. 190° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit erhalten. In beiden Reactionen ergibt sich, dass das Chlorhydrin  $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CH}_3$  Butlerow verweist<sup>6)</sup> in Folge L. H. seine ältere Beobachtung. Isobutylene s. auch pag. 100.

Das Verhalten verschiedener Amylene gegen Brom hat F. Zeidler<sup>7)</sup> untersucht. Das erste Amylen (A) ist optisch inactivem Amylalkohol vermittelst Chlor (Siedep. 35°); das zweite (B) durch Erhitzung von Amylen, das ebenfalls aus optisch inactivem Amylalkohol durch alkoholische Natronlösung; das dritte (C) war das

1) Compt. rend. 82, 377; Arch. Pharm. [3], 9, 350.

2) Berl. Ber. 9, 1602.

3) Berl. Ber. 9, 77.

4) Ann. Ch. Ph. 144, 1.

5) Bull. soc. chim.

6) Bull. soc. chim.

7) Wien. Ber. 74

186, 245; vgl.

1875, 127.





liche Theil des Amylens besteht aus Amylwasen 20 Proc. eines Pentylens beigemischt sind,  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  Methylpropylcarbinol liefert. Dieses Pe weder mit dem Aethylallyl von Wurtz oder mi und Wagner aus dem Diäthylcarbinol dargest äthylen,  $\text{CH}^3\text{-CH=CH-C}^2\text{H}^5$ , identisch. (A. Wi

Wird Amylen vom Siedepunkt  $25^\circ$  in de sättigt und das Product undestillirt mit alkoh gerirt, so erhält man stets die bei  $36^\circ$  siede Amylens. Der Uebergang der ersten Modific findet folglich bei der Abspaltung von  $\text{HJ}$  statt.

Amylen,  $\text{C}^3\text{H}^5 \text{ } \text{CH}^3 \text{ } \text{C}=\text{CH}^2$ , aus dem Jodid de hols und alkoh.  $\text{KOH}$ , siedet bei  $31$  bis  $32^\circ$  inactiv. Wird dieses Amylen mit  $\text{HCl}$  verbu bei  $86$  bis  $88^\circ$  siedende Chlorid,  $\text{C}^3\text{H}^5\text{-CCl}=(\text{CH}^3)$   $\text{KOH}$  behandelt in Trimethyläthylen,  $(\text{CH}^3)_3\text{C-C(CH}^3)_3$ , übergeht. (J. A. Lebel<sup>2)</sup>).

Heptylen aus Pentamethyläthol s. pag. 11

Diisobuylen,  $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH-C(CH}^3)_3$ , nenn einen bei mehrstündigem Erwärmen von T Schwefelsäure (mit 1 Theil Wasser verdünnt) a Kohlenwasserstoff, welcher eine farblose, leicht nach Petroleum riechende Flüssigkeit von Sie Die  $\text{HJ}$ -verbindung liefert mit feuchtem Silber bis  $147,5^\circ$  siedenden Octylalkohol von camph welcher hartnäckig Wasser zurückhält und bei - krystallinischen Masse erstarrt. Mit Chromsäur säure oxydirt liefern der Kohlenwasserstoff und e Producte:  $\text{CO}^2$ , Aceton, Trimethylessigsäure, ein einen ketonartigen Körper  $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$ . Hierauf i oben angegebene Formel berechtigt.

Petrocen nennt W. Hemilian<sup>3)</sup> einen stoff aus den höchst siedenden Fractionen Petroleums. Derselbe krystallisirt aus siedende den gelben Blättchen, ist fast unlöslich in W schmilzt oberhalb  $300^\circ$  und sublimirt bei vorsic Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}$ . säure und Chromsäure oxydiren den Körper

1) Berl. Ber. 9, 1028.

2) Berl. Ber. 9, 1600.

3) Bull. soc. chim. 25, 546.

4) Berl. Ber. 9, 1028.

5) Berl. Ber. 9, 1600.



Je nach den Versuchsbedingungen treten als Oxydationsproducte des Alkohols Essigsäure,  $\text{CO}^2$  und Aceton oder Ameisensäure, Oxyvaleriansäure auf, welche mit keiner der bis jetzt bekannten Säuren derselben Zusammensetzung identisch ist. Sie liefert beständiges, monoklinisch krystallisirendes Silbersalz. Das Kaliumsalz stellt dünne hexagonale Tafeln dar, das Bariumsalz bildet büschelförmig gruppirte Nadeln; das Calciumsalz erhärtet im Wasser zu einer gummiähnlichen Masse, in welcher Büschel aus radial gruppirten Prismen vorkommen, die bei weiterem Verweilen im Wasser undurchsichtig werden und in feine Nadeln zerfallen. Diese Form entspricht einem Salz mit  $12\text{H}^2\text{O}$ , die zweite dem wasserfreien Salz. Das Zinksalz bildet leicht lösliche Prismen, das leichte Bleisalz krystallisirt nicht, das syrupöse Natriumsalz krystallisirt erst bei längerem Verweilen unter dem Exsiccator. (A. Saytzeff <sup>1)</sup>.)

Methyldiallylcarbinol,  $(\text{C}^3\text{H}^5)_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH}$ , bildet sich bei Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Jodallyl und Essigsäure. Es siedet bei  $158,4^\circ$  (corr.), verbindet sich mit vier Atomen Essigsäure. Es gibt mit Essigsäure-Anhydrid einen Essigsäureäther (Sdp.  $177^\circ$ , (B. Sorokin und A. Saytzeff <sup>2)</sup>.)

Das Diallylcarbinol <sup>3)</sup> hat M. Saytzeff <sup>4)</sup> weiter untersucht. Es siedet bei  $151^\circ$  (corr.), besitzt einen aromatischen Geruch. Es verbindet sich mit Brom zu einem syrupösen Tetrabromid. Mit Essigsäure-Anhydrid wird der Essigsäureäther (Sdp.  $169,5^\circ$  corr.) erhalten, welcher mit Brom ein dickflüssiges Tetrabromid liefert. Er setzt sich mit Silberacetat zu dem Essigsäureäther eines tertiären Alkohols um. Das Chlorid des Diallylcarbinols, von tertiärem artigem Geruch, siedet bei  $144^\circ$  unter geringer Zersetzung in alkoholischer Kalilösung liefert es einen bei  $115^\circ$  unter starker Polymerisation siedenden Kohlenwasserstoff,  $\text{C}^7\text{H}^{10}$ , welcher ein nicht krystallisirendes Hexabromid gibt. Durch Chromsäuremischung wird Diallylcarbinol zunächst zu Ameisensäure und Essigsäure oxydirt.

## Mehrsäurige Alkohole.

Die Einwirkung von Wasser auf mehratomige Alkohole hat Milan Nevolé <sup>5)</sup> studirt. Butylenglycol, welches aus

1) Berl. Ber. 9, 33 u. 1601.

2) Berl. Ber. 9, 34; 277 u. 1601.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 134.

4) Berl. Ber. 9, 1600.

5) Compt. rend. 88, 228.



Gebromtes Aethylenoxyd,  $\text{O} \begin{array}{c} \text{CHBr} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array}$ , welches das Ausgangs-

material für die Gewinnung eines Körpers der Formel  $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$

sollte, hat E. Demole <sup>1)</sup> nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen dargestellt. Bei Einwirkung von Brom auf Aethylenoxyd wurden Bromhydrin und Aethylenbromid neben noch anderen schwierig zu erhaltenden Körpern erhalten, der gesuchte Körper hatte sich nicht gebildet. Da Bromhydrin durch KOH in HBr und Aethylenoxyd gespalten wird, so wurde versucht ein gebromtes Bromhydrin durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf gebromtes Aethylenoxyd zu stellen. Zu einer 7- bis 8procentigen Lösung von BrOH wurde bei 0° die theoretische Menge von C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Br gebracht und alsdenn die Flüssigkeit zur Hälfte destillirt <sup>2)</sup>. Aus dem Destillat scheide sich eine geringe Menge eines unlöslichen flüssigen Körpers ab. Die Flüssigkeit zeigt nach dem Trocknen den Siedepunkt 184 bis 186°. Sie ist sehr beweglich und hat das spec. Gew. 2,65. Die Brom-

analyse ergab die Zusammensetzung  $\begin{array}{c} \text{CHBr}^2 \\ | \\ \text{CH}^2\text{Br} \end{array}$ . Der übrige Theil

des anfänglichen Destillates gibt an Aether zwei Körper ab. Der erste siedet bei 89 bis 91° und kann leicht in farblosen Krystallen erhalten werden, die im Wasser ziemlich, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind und den Schmelzpunkt 40 bis 45° zeigen. Die Analyse führte zu der Formel C<sup>2</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>Br. Der zweite Körper siedet bei 179 bis 181°. Er bildete eine geruchlose, dicke Flüssigkeit mit süßem Geschmack. In kaltem Wasser ist die Substanz schwerer, in heissem löslich. Die wässrige Lösung reducirt die Fehling'sche Flüssigkeit und ammoniakalische Silbernitratlösung. Das spec. Gew. bei 0° ist 2,35.

Die Analyse führte zur Formel C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>Br<sup>2</sup>O und aus dem Siedepunkte darf geschlossen werden, dass es die Substanz der Cons.  $\begin{array}{c} \text{CHBr}^2 \\ | \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{array}$  besitzt. Mit Acetylchlorid liefert die Substanz das gebromte

Bromacetin der Formel  $\begin{array}{c} \text{CHBr}^2 \\ | \\ \text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^3\text{O} \end{array}$ , welches bei 193 bis 195° siedet.

Dasselbe besitzt einen angenehmen Fruchtgeschmack und ist selbst in heissem Wasser sehr wenig löslich. Zur Darstellung des gebromten Aethylenoxyds wurde das gebromte Bromhydrin mit

1) Berl. Ber. 9, 45.

2) Das Original ist an dieser Stelle etwas unklar.



Acetal liefert. Es hätte bei der Bildung des erw  
mit eine Umlagerung der Atome stattgefunden  
macht darauf aufmerksam, dass es mehr Wahr  
anzunehmen, die erwähnte Umlagerung habe erst  
des Natriumalkoholates auf die genannten Kör  
Temperatur von 150° stattgefunden; dem ursprüng  
also die Constitution eines Aethylenderivates zuzur  
Ansicht als richtig zu erweisen, hat E. Demole d  
synthetisch dargestellt, nachdem er die Angab  
prüft und für richtig befunden hatte. Durch Ein  
Glycol auf 1 Mol. Natrium wurde zunächst Mon  
gestellt und dieses durch Erhitzen mit der geford

jodids in den Monoäthylglycoläther,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$

führt. Dasselbe stellt eine in Wasser ziemlich  
dar, welche bei 134° siedet und die Dampfdicht  
90, wenn  $H=2$ ) besitzt. Der genannte Aether  
in einen Kolben, in welchem sich  $\text{PJ}^2$  befand,  
beendeter Reaction wurde das Product mit Wass  
behandelt und hierauf der Destillation unterwor  
schwere, ölförmige in Wasser unlösliche Flüssig  
alle Eigenschaften der von Baumstark bes  
dung zeigte.

Es ist hiermit erwiesen, dass der von Baum  
Körper ein Aethyl- und nicht ein Aethylidenderi

Monochlordiäthoxyl-Aethan,  $\text{C}^2\text{H}^{12}\text{ClO}^2$ , ei  
äther bei der Einwirkung von Dichloräthylen au  
denen Chlor äquivalente Menge von alkoholischen  
Dasselbe ist eine aromatisch riechende, bei 155°  
von spec. Gew. 1,026 bei 15°. (G. Klien<sup>2</sup>.)

Bei Gelegenheit der Prüfung des Verhalte  
Substanzen im Thierkörper beschreibt E. Salkows

Das Isäthionsaure Natrium,  $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})\text{SO}^3\text{Na}$ ,  
frei; das disulfätholsaure Natrium hat die Form  
 $3\text{H}^2\text{O}$ .

Versuche, Propylenglycol durch Einwirku  
Lösung von Kaliumcarbonat auf Propylendibromid  
ein negatives Resultat. Nur kleine Mengen de

1) Berl. Ber. 9, 743; Arch. sc. ph. nat. Brockho  
56, 90. 368; 372.

2) Jen. Zeitschr. 10. Suppl. II, 67; vgl. 3) Berl. Ber. 9,  
Fischer und Geuther: Jen. 15, 303.  
Zeitschr. 1, 47; Geuther und

Jahresbericht d. r. Chemie. IV. 1876.





Normalbutylalkohol und Normalbutter  
ganz kleiner Menge Aethylalkohol und  
scheinlich Capronsäure. Die Dauer  
100 Gr. Glycerin lieferten 7,7 Gr. Norm  
gährung ist also eine empfehlenswert  
dieses Alkohols. Aus 100 Gr. Glyc  
wasserfreien, normal buttersauren Kalk

Die Einwirkung des elektrolytische  
hat A. Renard <sup>1)</sup> weiter untersucht  
wähnten Glycerinaldehyds sind folgende  
führen. Die Zusammensetzung dessel  
 $C^3H^6O^3$  oder eigentlich  $(C^3H^6O^3)^4H^2O$ .  
und beginnt bei 130 bis 135°, indem  
zu sieden. In Glycerinsäure hat der  
den können. Mit Natriumamalgam  
syruartige Flüssigkeit, deren geringe  
lung der Identität mit Glycerin unmög  
60 bis 80° erwärmte wässrige Lösung  
stoff geleitet, so bildet sich bei der Abk  
schlag von geschwefeltem Aldehyd, we  
Formel  $(C^3H^6S^2O)^2H^2O$  entspricht.  
schmilzt bei 80 bis 82° und beginnt be  
ist löslich in heissem, schwer löslich in  
Alkohol und Aether. Mit Ammoniak  
Glycerinaldehyds beim Abdampfen Kry  
trocknet die Formel  $C^3H^6N^2$  besitzen.  
lich in Wasser, schwieriger in Alkoh  
sublimirt sich ohne zu schmelzen bei  
kleinen Krystallen. Beim Behandeln  
säure wird Glycerinaldehyd zurückgebil  
Lösung von Natriumcarbonat wird die

In der von dem Glycerinaldehyd be  
wesenheit einer Glycose, wahrscheinl  
tion des Glycerinaldehydes nachgewies  
löslich im Wasser und Alkohol, wird  
aber durch basisches Bleiacetat gefäll  
erhitzt, so schwärzt sie sich unter Ve  
Mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure.  
Silbernitratlösung, sowie Fehling'sche  
sung der Substanz giebt mit Bariumh

1) Berl. Ber. 9, 1348.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 135.

3) C



## Mehrsäurige Alkohole.

rin,  $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{Cl}$ , hat  
g von Chlor auf Propylen im  
hloryd erhalten. Die bei der  
zwischen  $153^\circ$  und  $157^\circ$  über  
lyse zufolge aus Trichlorhydrin  
ansetzung zeigte eine Fraction  
dürfte mit dem bei  $122^\circ$  sied  
eren des Trichlorhydrins,  $\text{CH}^2$

udichum und C. F. King  
Ca und Ba) der Glycerinpl

hydrin versuchte E. Laufen  
le alkoholischer und saurer Na  
n alkohlfreiem Natrinmalkohola  
wurde neben einem nicht näher  
Salz ein in Wasser und Aeth  
ches, in Aether lösliches Oel  
r, fester Körper erhalten. E  
in unreines Monäthylglycerin,  
ein Polymeres von  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}-\text{OC}$   
ser entstandenes Condensation  
ste Körper, welcher eine weiss  
arstellt, scheint ein durch Aust  
sationsproduct des Aethylglyc

ng von Silberacetat auf das  
orhydrin, ein zwischen 250 un  
Wasser wenig, leicht in Alkoho  
und hat das spec. Gew. 1,14  
t Wasser in Glycerin und Ess  
entspricht der Formel des Di  
ach diesen Versuchen nicht r  
as Chlor durch einwerthige R

e früher Vignon gezeigt hat.  
rdigen Einfluss aus, indem er  
arisationsebene des Lichtes na  
E. Aubin<sup>4)</sup> haben in diesen

I, 79; Berl. Ber. 9, [3], 6, 127  
3) Jen. Zeitecl  
l, 20; Monit. scient. 4) Compt. rer



gebene Methode der Bestimmung des Traubenzuckers mittelst einer alkalischen Lösung von Cyanquecksilber unzuverlässig, auch wenn man zur Erkennung der Endreaction eine alkalische Lösung von Zinnchlorür verwendet. Gute Resultate werden jedoch bei Anwendung einer alkalischen Lösung von Jodquecksilber erhalten. 18 Gr. reines Jodquecksilber werden mit Hülfe von 25 Gr. Jodkalium in Wasser gelöst, zu der Lösung werden 80 Gr. Aetzkali gefügt und das Ganze auf 1000 Cc. verdünnt.

40 Cc. dieser Flüssigkeit entsprechen 0,15 Gr. Traubenzucker. Da zur Reduction der gleichen Flüssigkeitsmenge (welche 0,72 Gr.  $\text{HgJ}^2$  enthält) bereits 0,1072 Gr. Invertzucker genügen, so hat man ein Mittel Traubenzucker neben Invertzucker in einem Gemenge beider zu bestimmen. Indem die Bestimmung einmal mittelst der erwähnten Quecksilberlösung, das andere Mal mittelst Fehling'scher Lösung ausgeführt wird, erhält man zwei von einander unabhängige Gleichungen, aus welchen sich die Quantität der im Gemische vorhandenen beiden Zuckerarten berechnen lässt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Traubenzucker empfiehlt A. Soldaïni<sup>1)</sup> als sehr haltbares Reagens die Lösung von Kaliumkupfercarbonat. Er löst hiezu allmählich 15 Gr. gefälltes Kupfercarbonat in der Wärme in einer Lösung von 416 Gr. Kaliumcarbonat und 1400 Th. Wasser. Diese Lösung wird reducirt von Fruchtzucker und Milchzucker, dagegen nicht von Rohrzucker, Dextrin und Stärke, Weinsäure, Harnsäure und normalem Urin. Gerbsäure und Ameisensäure bewirken in der Wärme Abscheidung von  $\text{Cu}^2\text{O}$ .

Die aus Milchzucker beim Behandeln mit stark verdünnter Schwefelsäure entstehenden beiden Zuckerarten<sup>2)</sup> hat H. Fudakowski<sup>3)</sup> genauer untersucht. Milchzucker wird unter Ersatz des verdampfenden Wassers ungefähr eine Stunde lang mit der verdünnten Säure gekocht. Die Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisirt, mit Barytwasser versetzt und das nach dem Einleiten von Kohlensäure erhaltene Filtrat bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Bei Zusatz von Alkohol zu dieser Masse krystallisirt ziemlich schnell der  $\alpha$ -Zucker, aus der Mutterlauge setzen sich allmählig Krystallblättchen des  $\beta$ -Zuckers ab. Das specifische Drehungsvermögen der beiden rechtsdrehenden und gährungsfähigen Zuckerarten ist verschieden. Der  $\alpha$ -Zucker von der Formel  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$  liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und ist als eigentliche Galactose zu bezeichnen. Der  $\beta$ -Zucker dagegen Traubenzucker, wie durch die Bildung von

1) Gaz. ch. it. 6, 322; Berl. Ber. 9, 1126.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 141.

3) Berl. Ber. 9, 42; Amer. Ch. 7, 24.



J. Boussingault<sup>1)</sup> zwei Zuckerarten, ein inversible, gefunden und der Menge nach bei

Bei der Untersuchung des aus dem Rohzucker krystallisirbaren Zuckers zeigte sich eine auf in Bezug auf das optische Drehungsvermögen des Zuckers, der seinerseits auch einen sehr v der zur Untersuchung gelangten Syrupe an achtungen führten A. Müntz<sup>2)</sup> zur Entdeckung einer inactiven Glycose, welche im reinen Zustand mittelst Alkohol aus abgelagerten Syruken ziehen mittelst Alkohol aus abgelagerten Syruken werden kann. In Berührung mit Biereose nach und nach in Gährung ohne zu einer merklichen Einwirkung auf das polarisirte Licht zu zeigen. Eine inactive Mischung von Glycose und Laevulose verliert ein optisches Drehungsvermögen nach links drehende Glycose zuerst verschwindet. Die auf diese Weise erhaltene Glycose enthält stets bemerkliche Mengen von Laevulose, welcher alsbald aus dem gewonnenen Syrup durch Destillation sowohl als die inactive Glycose sind im frischen Zustand vorhanden, sondern bilden sich auf Kosten des reducirenden Zuckers, welcher im Rohzucker enthalten ist, besteht aus dieser inactiven Glycose und Laevulose in veränderlichen Quantitäten.

G. Flourens<sup>3)</sup> hat Tabellen aufgestellt, welche enthalten: 1) Den Zuckergehalt gezeigten reinen Zucker bei Temperaturen zwischen 0° und 100°, welche das Aräometer von Baumé und das von Lussac in den Lösungen bei der Beobachtung zeigen als bei 15° zeigen. 3) Die Siedepunkte der verschiedenen durch die Aräometer angezeigten Concentrationen. Die Tabellen enthalten Berichtigung theils unrichtigen älteren Angaben von DuRoi. Die Wichtigkeit für die Fabrikation des Candis und die Wichtigkeit für die Fabrikation des Candis lassen Schlüsse auf die Quantität der Kräfte aus, den der Abkühlung ausgesetzten Lösungen.

Beim Erhitzen wässriger Lösungen von Zucker in Gegenwart von Luft entsteht Invertzucker. Bei Erhitzen findet auch nach 24stündigem Erhitzen kein Stickstoff und Sauerstoff verändern die Zuckerarten.

1) Compt. rend. 88, 978.

ibid. 88

2) Compt. rend. 82, 210; vergl. auch 3) Compt.





Rückstand, welcher in Wasser nicht in Lösung gibt mit Jod blaue Färbung Barytwasser gefällt. Concentrirte Lösung unlöslich gewordener Stärke sehr ungelöst bleiben unverändert. Das specifische Drehungsvermögen wurde zu  $+206,8^\circ$  gefunden.

Als **Raffinose** bezeichnet D. Lois welche er aus Rübenzuckermelasse dargestellt hat schmeckt die Raffinose nicht süß erhalten werden. An der Luft leicht in 90procentigem Alkohol. Bei 200° seines Gewichtes an Raffinose auf, bei einer verschlossenen Glasröhre schmilzt verliert sie 15,1 Proc.  $H^2O$ , nimmt an Liegen an der Luft wieder auf. D. L. oder  $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$ . Sie ist reichlich in der Natur (wohl Rosin) dasjenige der Raffinose gleich 159.

Ueber den wesentlichen Inhalt eines Charcots<sup>2)</sup> über Pararabin ist schon

**Glycogen.** Durch Einwirkung von Lösung von Glycogen und durch Behandlung des Productes mit frisch gefälltem Natrium<sup>4)</sup> eine einbasische Säure dargestellt welche er Glycogensäure nennt und Glucosäure Habermann's<sup>5)</sup> nicht scheint. Die Eigenschaften der erhaltene Calciumsalz,  $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$ , mikroskopisch rein, schwer löslich in kaltem Bariumsalz,  $(C^6H^{11}O^7)Ba + 3H^2O$ , farblos, liest über Schwefelsäure 2 Mol.  $H^2O$  unlöslich. Cadmiumsalz  $(C^6H^{11}O^7)^2Cd$ , beist nicht. Kobaltsalz,  $(C^6H^{11}O^7)^2Co$ , gummi ein blassrothes Pulver darstellt. Aus wird das Kobaltsalz durch Alkohol in Lösung gefällt, die sich nach einiger Zeit in der Zusammensetzung,  $(C^6H^{11}O^7)^2Co + 2H^2O$  (oder  $(C^6H^{11}O^7)^2Mn$ ), atlasglänzende mikroskopische Farbe. Bleisalz, weisser, gelatinöser Niederschlag.

1) Compt. rend. 82, 1058.

2) Arch. Pharm. [3], 9, 97.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 144.

4) J.

1

5) J.



Darstellung von normalem Butylalkohol wurden die Ausbeute von 12 auf 20 Proc. der theoretischen erhöht.

Lässt man auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol Salzsäuregas mitwirken, so werden sie leicht und glatt in zusammengesetzte Aether überführt. Leichter gelingt diese Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Auf diese Weise haben H. Beckurts und <sup>1)</sup> Essigäther, Propionsäureäthyläther und Benzoësäureäthyl dargestellt.

eisensäure. Ueber eine Methode der volumetrischen Bestimmung dieser Säure berichten Portes und Ruyssen <sup>2)</sup>,

der Elektrolyse der Ameisensäure in wässriger Lösung hat man am negativen Pol H, am positiven Pol CO<sup>2</sup> mit oder ohne Mischung von Sauerstoff beobachtet. Bei Verminderung der Stromstärke, bei Vergrößerung der Elektrodenfläche, bei wachsender Menge des Elektrolyten tritt die Kohlensäure um so reichlicher auf <sup>3)</sup>. Methylformiat hat das spec. Gew. 0,9797 bei 15° nach Gerhardt und M. Grodski <sup>4)</sup>.

Essigsäure (verhalten gegen SbCl<sup>5</sup>, siehe pag. 107.)

Essigsäure-Anhydrid und Benzoësäure-Anhydrid entstehen bei Einwirkung von P<sup>2</sup>O<sup>5</sup> auf die reinen Säuren; doch lässt sich diese Reaction nicht mit Vortheil zur Darstellung dieser Anhydride verwerthen (H. Gal und A. Etard <sup>5)</sup>.)

Methylacetat durch eine etwas weniger als zur dunklen Rothgluth erhitzte eiserne Röhre geleitet, zerfällt ziemlich glatt in Essig- und Aethylengas, wird die Temperatur bis zur dunklen Rothgluth, so treten ausserdem auch noch Aceton, Kohlensäure und Aethylengas auf. A. Oppenheim und H. Precht <sup>6)</sup>.

Trimethylenacetat, CH<sup>2</sup>=(CH<sup>3</sup>-O-C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O)<sup>2</sup>, aus Trimethyläther und essigsaurem Silber dargestellt, ist eine leicht bewegliche, schwach aber angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 202° siedet unter 721 Mm. Druck. Ad. Kayser <sup>7)</sup>).

Monochloressigsäure. Ueber die Einwirkung einiger Metallbasen auf dieselbe berichtet Gerhardt Schreiber. Derselbe kommt zu dem Schluss, dass die Entstehung von Glycolsäure oder Diglycolsäure aus Monochloressigsäure abhängig ist von der Werthigkeit des in der einwirkenden Base enthaltenen Metalles einerseits und der Löslichkeit der betreffenden Base in Wasser andererseits, so dass die in Wasser löslichen

Ber. 9, 1590.

t. rend. 82, 1504.

Ber. 9, 1598.

Ber. 9, 1928.

5) Compt. rend. 82, 457; Bull. soc. chim. 25, 342.

6) Berl. Ber. 9, 325.

7) Dissertation. München 1875.



ist eine farblose zwischen 185 und 190° siedende Flüssigkeit, an flüchtige Fettsäuren erinnernden Geruch, noch nicht bei 8° und ist mit Wasserdämpfen leicht in Wasser und Weingeist, unlöslich in concentrirtem Kaliumsalz,  $C^3H^5Cl^2O^2K + 6H^2O$ , glänzende Nadeln bis 70° zersetzen. Das Calciumsalz,  $(C^3H^5Cl^2O^2)^2Ca$ , weisse, glasglänzende Nadeln, die erst bei 120° zersetzen. Bariumsalz,  $(C^3H^5Cl^2O^2)^2Ba + H^2O$  und Zinksalz,  $(C^3H^5Cl^2O^2)^2Zn$  sind ebenfalls krystallinisch und zersetzen sich bei Salzsäure durch Fällen einer concentrirten wässrigen Lösung mit einer Silbersalzlösung gewonnen bildet schwer lösliche Nadeln, die sich sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur in AgCl und Monochloracrylsäure,  $C^3H^3ClO^2$ , unter Einwirkung von HCl auf die Lösung der Säure in Alkohol wurde der Methylester (Sdp. 115°), der Ethylester (Sdp. 156°), der Allylester (Sdp. 176°) und der Butylester (Sdp. 183°) erhalten. Durch Zn und  $H^2SO^4$  wird Propionsäure leicht und vollständig in Propionsäure umgewandelt. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd tritt die Hydroxyd-Säure enthaltenen Chlors als KCl aus und es resultirt  $\alpha$ -Monochloracrylsäure. Kocht man eine Lösung von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit frisch gefälltem Silber, so tritt die Säure unter Bildung von AgCl und metallischem Silber in Lösung und wird von  $CO^2$  zu Essigsäure oxydirt. H. Beckurts

**Umwandlung von Normalbuttersäure in Acrylsäure.** E. Erlenmeyer hat gefunden, dass eine kalt gesättigte Lösung von normalbuttersaurem Calcium, die in einer Röhre eingeschlossen und öfters erhitzt wurde, sich allmählig in Acrylsäure umgewandelt hatte <sup>1)</sup>.

E. Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli haben die Oxydation von Normal-Buttersäure und Acrylsäure durch Salpetersäure nunmehr ausführlich beschrieben. **Myristinsäure**,  $C^{14}H^{26}O^2$ , bildet den bei weitem den Bestandtheil des Irisöles. F. A. Flückiger <sup>2)</sup>

**Palmitylchlorid**,  $C^{16}H^{31}OCl$ , durch Einwirkung von Natriumpalmitat dargestellt, ist eine bräunliche bei 30° schmelzende Masse, die durch kaltes Wasser nur langsam, durch heisses Wasser leicht in Palmitinsäure und Salzsäure zersetzt wird. — **Palmitinsäure**

1) Berl. Ber. 9, 1876.

2) Ann. Ch. 181, 126.

3) Ann. Ch. 180, 207; siehe Jahresber. .

f. r. Ch. 1874,

4) Arch. Pharm. [1874]



ndem Erwärmen verpuffen sie lebhafter. Auch wirkt auch Eisessig auf Trithian. Die Bildung von Aldehyd bei der Blausäurebildung ist 1).

achtungen über das Verhalten des  
schreibt Berthelot <sup>8)</sup>).

nennt A. Wurtz<sup>4)</sup> eine polymere Mol sich selbst überlassen, so setzt es sich von Paralldol ab, die endlich durch Waschen mit Aether wird es gereinigt, so wie das Aldol. Es beginnt

bei 90° vollständig geschmolzen  
 3. In diesen Raum geht es, wie das Aldo  
 4. Das Destillat verwandelt sich alsbald

Es ist leicht löslich in Wasser; Löslichkeit von 99 Proc. bei 25° und vorwiegend in Wasser. Es besitzt energische Reaktionen.

es beim Erhitzen in wässriger Lösung. Aus alkoholischer Lösung können Krystalle des Körpers erhalten werden. Friedel a. a. O. gebe

**Acetale.** Die Darstellung von Acetals hat O. Krey<sup>5)</sup> in der Weicht direct auf den verdünnten Alfelsäure und Braunstein erhaltene unter Anschluss des Sonnenlichtes ein beträchtlicher Ersparniss an Chl

der alten Methode. Eine bei d  
grüne Färbung des Reactionsprodu  
in der Bildung einer dem Chlorhydr  
Chlors mit Aldehyd oder Alkohol ih  
ste wurden erhalten Essigäther, we  
Methane, Monochloracetal (S  
acetal (Sdp. 180°). Trichlor  
stande weisse, grosse Krystallnac  
reits bei 190° beginnt die Zersetzu  
efindet sich nicht mit der Angabe  
ch Trichloracetal bei 203° resp. 20  
in  $\text{PCl}_5$  auf Dichloracetal wurde

118, 92.

Ch. 1874, 196.

78. [5], 6, 472.

**Chemie, IV. 1876.**

4) Compt. rend.

5) Jen. Zeitschr.





**Chloralid der Apfelsäure,  $\text{COOH}\cdot\text{CH}^2$** 

schöne Krystalle, die bei  $137^\circ$  schmelzen, leicht in heissem Wasser lösen und stark s

**Bromalid** entsteht auf dieselbe Weise lach und J. Reincke <sup>1)</sup>).

**Bromalid der Milchsäure** siehe pag.

**Monochloräthylidenchloracetin.** J.

beschreiben die bekannte Verbindung von chlorid,  $\text{CCl}^2\text{--CHCl}\cdot\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$ , (Sdp.  $186^\circ$  k durch Wasserstoff entsteht:  $\text{CH}^2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}$  Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp.  $14^\circ$  weiterer Reduction mit Zink und Essigsäure

Das **Pinakolin**,  $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}$ , welches aus Methyläthylketon dargestellten Pinakon C zerfällt bei der Oxydation in Dimethyles (G. Lawrinowitsch <sup>2)</sup>.)

**Ketone der Fettsäuren**

Das Verhalten einiger Ketone zu O Herz <sup>4)</sup> sehr ausführlich untersucht. E keton, Methylpropylketon, But miton (die Darstellungen der beiden letz beschrieben). Als Oxydationsmittel wand Schwefelsäure,  $\text{CrO}^3$ ,  $\text{KMnO}^4$  in neutraler, Lösung,  $\text{Ag}^2\text{O}$  und Brom. Capron wurden : und Salpetersäure behandelt, Palmiton dag wie neutraler oder alkalischer Lösung von bei diesen Versuchen heraus, dass im All Regel, so lange es sich um die Oxydation Säuren handelt, zutreffend ist, indess aus Säuren stets mehr oder weniger kleine M Säuren durch weitergehende Oxydation gek z. B. in allen Fällen  $\text{CO}^2$ -Bildung constatir stoffreicherer Ketone geht langsamer vor , stoffarmen. Bezüglich der zahlreichen De müssen wir auf ein ausführliches Referat Original verweisen.

1) Berl. Ber. 9, 1215.

2) Compt. rend. 88, 745; Berl. Ber. 9, 1611.

3) Berl.

4) Wien. 257.



## Einbasische wasserstoffärmere

steht eine Flüssigkeit von nicht constanten darow <sup>1)</sup>).

L. Claisen hat seine Untersuchungen Phoron nunmehr ausführlich beschrieben <sup>2)</sup> Abhandlung noch die Angabe, dass beide Körper durch verd. Salpetersäure, Essigsäure und O

**Dibrompalmitonhydrobromid**,  $C^{31}H^4$  Hercz <sup>3)</sup> bei Einwirkung von Brom auf I entstehen. Krystallisirt aus Aether in Blätt

## Einbasische wasserstoffarme

**Monobromcrotonsäure.** Th. Moraw gleich einiger Salze den Nachweis geliefert, verschiedenen Dibrombrenzweinsäuren, die Mesaconsäure entstehen, sich bildenden Montisch sind.

**Monochlorcrotonsäure**, welche mit der stehenden Trichlorbuttersäure mit gebildet Eigenschaften (Schmp.  $56^{\circ}$ ) und Salzen mit weinsäure durch Zersetzung mit Basen erhä säure überein <sup>4)</sup>).

**Dichlorcrotonsäure.** Von der aus J buttersäure <sup>5)</sup> durch Einwirkung von Alkali crotonsäure beschreibt Th. Morawski ein Salz ist in Wasser und Weingeist löslich schwierig; aus concentrirter wässriger Lösung lithiumsalz  $(C^4H^2Cl^2O^2K)^2 + H^2O$  in grossen ställen; das Kupfersalz ist in kaltem Wasser noch in heissem Wasser löslich <sup>6)</sup>).

**Monochlorcrotonsäureäther** hat kalium in alkoholischer Lösung in verschi

1) Berl. Ber. 9, 1442.

2) Ann. Ch. 180, 1; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1874, 201; 1875, 157. In dem ersten Berichte über Claisen's Untersuchung ist angegeben, dass sich Phoron schon beim Erhitzen mit Wasser in Mesityloxyd und Wasser spalta. Diese Zersetzung findet nur statt, wenn man dasselbe mit verdünnter Schwefel- oder Salz-

säure h

oxyd l  
ren Wi  
über.

3) Wien.  
186, 20

4) Wien.

5) Jahres

6) Wien.

7) Berl. E



llständig klar auf, nach einer halben Stunde be-  
 ig, es sammelt sich auf der Oberfläche eine Oel-  
 bscheidung nach drei Stunden beendet ist. Das  
 bene und über Schwefelsäure getrocknete farblose  
 apronsäure.  $C^6H^{11}BrO^2$ , welches bei  $-18^\circ$  noch  
 Durch Natriumamalgam oder auch durch verdünnte  
 Natronlauge entsteht daraus wieder Hydrosorbinsäure. (R. Fittig  
 u. C. Stahl.)

**Brenzterebinsäure.** Ueber ihre Darstellung, Eigenschaften  
 und Verhalten gibt Bertram Mielek <sup>1)</sup> ausführlichen Bericht.  
 Sie löst sich zwar in Bromwasserstoffsäure unter Freiwerden von  
 Wärme auf, aber ohne dass dabei selbst beim Erhitzen in zuge-  
 schmolzenen Röhren eine Vereinigung beider Körper stattfindet. R.  
 Fittig <sup>2)</sup>.

**Elaeomargarinsäure**,  $C^{17}H^{30}O^2$ , nennt S. Cloëz <sup>3)</sup> eine bei  
 $48^\circ$  schmelzende Säure, die ein Bestandtheil des fetten Oels aus dem  
 Samen des chinesischen Oelbaumes (*Elaeococca vernicia*) ist. Unter  
 dem Einfluss des Lichts geht dieselbe in eine isomere Modification  
 über, welche bei  $71^\circ$  schmilzt und für die Cloëz den Namen **Elaeo-**  
**stearinsäure** vorschlägt. Durch Erhitzen auf  $175$  bis  $180^\circ$  gehen  
 beide Säuren in einen dritten isomeren, flüssigen Körper, **Elaeol-**  
**säure**, über.

**Ricinusölsäure** haben Ad. Claus und Hassenkamp <sup>4)</sup> durch  
 fractionirte Fällung der rohen Ricinusölseife mit Chlorcalcium im  
 reinen Zustande erhalten.

Jodstearidensäure,  $C^{18}H^{32}JO^2$ , nennen dieselben das Produkt,  
 welches sie erhielten, als sie Ricinusölsäure mit wenig Wasser zur  
 Emulsion zusammenschüttelten und nach und nach Phosphor und  
 Jod unter Erhitzen im Wasserbade eintrugen. Diese Säure, ein gelbes  
 Oel, schwerer als Wasser, addirt leicht zwei Atome Brom und bildet  
 so eine Joddibromstearinsäure  $C^{18}H^{32}Br^2JO^2$ . Durch Kochen der  
 Jodstearidensäure mit Zn und verdünnter Salzsäure erhält man mit  
 Leichtigkeit Stearinsäure.

**Chlorwasserstoffsäures Acrolein** liefert bei Einwirkung von  
 alkoholhaltigem Natriumalkoholat Metacrolein, Alkoholacrolein und  
 eine Verbindung von der Formel  $C^3H^5O^2$  oder wie Geuther annimmt  
 $C^{11}H^{18}O^4$ . Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wirkt schon bei  
 gelindem Erwärmen auf chlorwasserstoffsäures Acrolein ein, wobei  
 reichliche Abscheidung von Kochsalz stattfindet. Wird nach Verlauf

1) Ann. Ch. 180, 45; Jahresb. f. r. Ch.  
 1874, 191; 206.

2) Berl. Ber. 9, 121.

3) Compt. rend. 82, 501; 83, 943.

4) Berl. Ber. 9, 1916.



## Anhang.

**Pimarsäure**  $\text{C}^6\text{H}^8\text{CH}^3$   
 $\text{C}^2\text{H}^4\text{COOH}$  Ueber

Formel berichtet Bruylants. Derselbe fand bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes Methyläthylketon, Propion, Propionaldehyd, feine Mengen von Ameisensäure und Essig, entstanden gasförmige Kohlenwasserstoffe <sup>1)</sup>.

## Zweiatomige Säuren

**Lactidartige Säureanhydride** <sup>2)</sup>. Untersuchungen über Aconsäure, Terebinsäure und Pimarsäure zeigen, dass es lactidartige Säureanhydride gibt, die mit Wasser nicht in die entsprechenden Säuren übergehen können, dass derartige Anhydride sich unter Umständen bilden, wenn man die entsprechenden Säuren in stark alkalischen Lösungen stattdessen bildet, ja dass die Bildung stark alkalischen Lösungen stattfinden kann.

**Glycolsäure.** Ueber ihre Darstellungsmasse berichtet eine concentrirte Lösung von Monochloracetaldehyd Fittig und G. Thomson <sup>3)</sup>.

**Gährungsmilchsäure.** H. Vohl <sup>4)</sup> hat die Behauptung, dass bei Gährung des Inosits in Käse nur gewöhnliche Gährungsmilchsäure entsteht, durch Untersuchungen A. Hilger's <sup>5)</sup> aufrecht.

**Milchsäuretrichloräthylidenäther,  $\text{CH}_2$** 

ben O. Wallach und Th. Heymer erhalten Milchsäure mit überschüssigem, wasserfreiem Äther in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und den Röhreninhalt mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, ein eigenthümlich riechendes, in Wasser unlösliches, welches mit Chlorcalcium getrocknet zu ähnlichen Krystallen erstarrt. Der so erhaltene

1) Bull. Acad. Belg. 41, 339; 42, 370. 4) Berl. Ber. 9, 116.  
 2) Berl. Ber. 9, 116. 5) Ann. Ch.  
 3) Berl. Ber. 9, 1197.





ether, indem Gummi arabicum mit 5 procentiger Sch  
ich Bente<sup>1)</sup>.

**Diallyloxalsäureäthylester**,  $(C^2H^5)_2COH$  durch Einwirkung eines Gemenges von Jodallyl ester auf granulirtes Zink. Er stellt eine farblose Flüssigkeit dar. Diallyloxalsäure krystallisirt, lösliche Barium-, Zink- und Silbersalze und vier Atomen Brom. Das Bleisalz mit  $2H^2O$  klinoëdrisch; das Natriumsalz ist zerfliesslich; tritt nebst wenig  $CO^2$  hauptsächlich ein Harz an von  $PCl^5$  auf den Diallyloxalsäureester entwe generirt das Product mit Wasser zusammenge lyloxalsäure (Michael Saytzeff<sup>2</sup>). A und P. Spica<sup>3</sup>) erhielten bei Einwirkung von allyl und Zink eine ölige Flüssigkeit vom Sdp. Diallyloxaläther.

Bei der **Electrolyse** der wässrigen Lösungen **Salze** <sup>4)</sup> wird am negativen Pole Wasserstoff, aber entweder Kohlensäure allein oder Kohlen abgeschieden. Das Mengenverhältniss der letzteren je nach den Versuchsbedingungen. Durch Vermehrung des Gehalts an Sauerstoff, durch Vergrößerung der Oberfläche der Anode, Verstärkung der Salzlösung, Temperatur vermindert sich die Menge des abgeschiedenen Sauerstoffs, vermehrt sich die entsprechende Menge Kohlensäure. (N.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure  
Alkohole. A. Cahours und E. Demarçay  
kung der Oxalsäure auf Aethylalkohol, Propyl-,  
und Benzylalkohol untersucht und gefunden, dass  
von neutralem und saurem Oxalester bilden, dass  
der Destillation unverändert über, letztere zersetzt  
CO<sup>2</sup> und den entsprechenden Ameisensäureester.  
säureamylester siedet zwischen 260 bis 265  
sauren Esters beginnt bei 155°. Neutraler Oxal-  
siedet bei 225°, der saure zersetzt sich bei 130  
von CO<sup>2</sup> und Bildung des bei 92° siedenden An-  
Neutraler Oxalsäurebenzylester ist fest  
siedet bei sehr hoher Temperatur unter theilwei-

1) Berl. Ber. 9, 1157.

**9, 344.**

2) Bull. soc. chim. **26**, 458; Berl. Ber. **4**) Berl. Ber. **1**  
**9**, 33; 1601. **26**, 450.

4) Berl. Ber. 1  
26, 450.

3) Gaz. ch. it. 6, 38; Ausz. Berl. Ber.



KOH in die Isobernsteinsäure übergeführt. Dieselbe grosser Leichtigkeit in Monobromisobernsteinsäure über

Ueber isomere Brenzweinsäuren. W. Markov

Normale Brenzweinsäure (Trimethendicar Reboul<sup>5)</sup> aus Trimethendibromür durch Behandeln nachherigem Verseifen des Dicyanids dargestellt. Dies sirt in Blättchen des klinorhombischen Systems, schmilz siedet unzersetzt bei 299°. Sie ist leicht löslich in W. und Aether. Das krystallinische Bariumsalz,  $C^5H^6O^4Ba$  verliert sein Wasser bei 135°, ist leicht löslich in W. in Alkohol. Zinksalz,  $C^5H^6O^4Zn$ , wasserfreie feine löslich. Kupfersalz,  $C^5H^6O^4Cu + \frac{1}{2}H^2O$ , aus mikrosk deln bestehenden Warzen von sehr schöner grüner F. salz,  $C^5H^6O^4Pb + H^2O$ , weisses, krystallinisches Pulv salz,  $C^5H^6O^4Ag^2$ , feine verfilzte Nadeln, welche si schwärzen. Neutrales Natriumsalz,  $C^5H^6O^4Na^2$ , b lösliche schlecht ausgebildete Tafeln. Saures Nat  $C^5H^7O^4Na + 2H^2O$ , lange an der Luft verwitternde Prism ester,  $C^5H^6O^4(C^2H^5)^2$ , farblose bei 237° siedende Chlorid,  $C^5H^6O^4Cl^2$ , farblose, stechend riechende Flüss unter theilweiser Zersetzung bei 216° siedet.

Auf dieselbe Weise wie Reboul hat auch J. I. die normale Brenzweinsäure dargestellt. Dieselbe ist w nikoff vermuthet, identisch mit der von Dittmar au erhaltenen Desoxyglutansäure<sup>4)</sup>. Nach Mark siedet die aus Glutansäure erhaltene Säure bei 30 thetisch dargestellte bei 215°. Die erstere schmilzt stillation bei 91°, zeigt aber nach dem Umkrystallisirer wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt 97°. M. bes noch einige Salze der normalen Brenzweinsäure. Das salz,  $C^5H^6O^4Ca + 2H^2O$ , krystallisirt in sternförm dünnen Nadeln, ist leichter in kaltem als in he löslich und verliert sein Krystallwasser bei 170°. W serige Lösung des Magnesiumsalzes mit Alk so scheidet sich das Salz als weisses Pulver ab. A Lösung in verdünntem Alkohol erhält man beim Er nadelförmige Krystalle. Das Zinksalz löst sich b Thln. Wasser, noch weniger in heissem Wasser.

1) J. pr. Ch. 14, 83.

2) Ann. Ch. 182, 324.

3) Bull. soc. chim. 25, 386; Compt. rend. 82, 1502.

4) Berl. Ber. 9, 1339.

5) Ann. Ch. 182, 341; E 1440.



tat. Der Aethylester ist eine farblose Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, Sdp. 199 bis 201°. Wird in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so tritt ein Knall ein und es bildet sich Buttersäure und Butter

**Dimethylmalonsäure** ( $\beta$ -Isopyroweinsäure) wurde von Markownikoff <sup>1)</sup> neben Oxyisobuttersäureäthylester mittelst CNK dargestellt. Die Säure ist durchsichtigen, vierseitigen, in Alkohol schwer löslichen Krystallen. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, je nach Isomere. Gegen 120° sublimirt sie in weissen Krystallen. Sie fängt an zu schmelzen und zugleich zu zerfallen in Buttersäure. Oxydationsmittel wirken sehr schnell. Das Natriumsalz krystallisirt in verwitterten Krystallen, leicht löslich in Wasser. Das Bariumsalz löst sich in kaltem Wasser und krystallisirt in dünnen sternförmig vereinigten Krystallen. Das Calciumsalz, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, fällt beim Erwärmen der Lösung aus. Das Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich und gibt beim Eindampfen eine feste Masse. Das Zinksalz wird durch Sättigung erhalten. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und scheidet sich beim Eindampfen in Krystallen ab. 150° erleidet es eine Zersetzung die analog ist der Aethylmalonsäure. Das Bleisalz fällt als schwerer Niederschlag aus der Lösung des Natriumsalzes durch Bleiacetat. Das Bleisalz in kaltem und heissem Wasser unlöslich, bildet nadelartige Krystalle, die sich auch in kochendem Wasser auflösen.

**Citramonobrombrenzweinsäure** entsteht aus Citraconsäure oder Citraconsäure-Anhydrid in rauchender Salpetersäure und einige Tage in gut verschüttelter Salpetersäure niedriger Temperatur stehen lässt. Die Säure lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Bei Erhitzen mit Wasser oder besser mit einer Lösung von Natrium liefert sie neben Bromwasserstoff, in kleiner Menge Mesaconsäure Methacrylsäure. Diese Säure lässt sich sehr bequem darstellen lassen. R. Fiedolt <sup>2)</sup>.

Die gleiche Säure entsteht auch bei län-

1) Ann. Ch. 182, 336; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 158.

2) Berl. Ber. 9, 1193.



bei 213 bis 214° constant aber dabei findet fortwäh von Kohlensäure statt, der Inhalt des Destillations dunkler, es destillirt ein braunes Oel über und b reichliche Menge einer kohligen Masse zurück. D zeigen sich bei jedesmaliger Destillation. Ans bis 270° übergehenden Oel lässt sich durch Destil Auflösen des Destillats in Ammoniak und Kochen xeronsaures Calcium darstellen (siehe Xeronsäure).

**Methacrylsäure**<sup>1)</sup>. Ihre Darstellung siehe C säure. Ludwig Paul.

**Brenzcitronensäuren.** W. Markow Mесаconsäure für ein Polymeres der Citrac Brenzcitronensäuren siehe auch C. Böttin

**Xeronsäure oder Dimethacrylsäure**,  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ , hat R. Fittig<sup>4)</sup> gemeinschaftlic später mit Ludwig Paul<sup>5)</sup> als ein bisher noch Zersetzungsproduct des Citraconsäure-Anhydrids ei zwei- oder dreimalige Destillation gereinigte Citra löst sich nicht vollständig in Wasser, es hinterble gefärbte Oeltröpfchen, die nach einmaliger Destil dämpfen beim Erwärmen mit Wasser- und K schwer lösliches Calciumsalz geben, welchem die  $\text{H}^2\text{O}$  zukommt. Es ist sehr beständig und wird e frei. Beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsä Erwärmen scheidet sich ein Oel ab, das mit Was ist, für sich destillirt bei 242° ohne Zersetzung si noch flüssig ist. Die Analysen ergaben für di Formel  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^3$ . Es lässt sich also die Xerons sondern geht schon bei gewöhnlicher Temperatu über. Dasselbe löst sich beim Schütteln mit ein schuss von kohlensaurem Natrium in der Kälte n dagegen beim Erwärmen, in verdünntem Amm rascher. — Die verdünnte, durch Abdampfen ne sung des Anhydrids in Ammoniak gibt beim Er calcium einen weissen Niederschlag, ebenso mi salpetersaurem Silber. Xeronsaures Barium setzung  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ , verliert erst bei 140 dann ohne Veränderung auf 180° erwärmt werde

1) Berl. Ber. 9, 1193; Dissertation Tübingen 1876.

2) Berl. Ber. 9, 1440.

3) Berl. Ber. 9, 1821.

4) Berl. Ber. 9, f. r. Ch. 187

5) Dissertation,





löslich ist und zwischen 185 und 195° lirt. Silbersalze werden durch Dialdan red

**Dialdansäure** <sup>2)</sup>),  $\text{CH}^3\text{-CHOH-CH}^2\text{-CH}$  ein mit der Korksäure isomerer Körper, duct von Dialdan. Das Kalium- und  $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^4\text{K}$ ,  $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^4\text{Na}$ , sind in siedendem scheiden sich beim Abkühlen in durchsel Das Bariumsalz ist nicht krystallinisch; a sung wird es durch Aether als Pulver ( $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^4$ )<sup>2</sup>Ca, ist leicht löslich in Wasser sich daraus beim Verdunsten als eine verwo ab. Die Lösung des Zinksalzes hinterläs syrupartige Masse, die an der Luft zu ein stand eintrocknet. Das Silbersalz ist in a löslich, aus siedendem Wasser scheidet es s von krystallinischen Schüppchen ab. A. V

Optisch inactive **Aepfelsäure** hat F. diges Erhitzen von Fumarsäure mit wässri erhalten. Die entstandene Aepfelsäure wur freien, neutralen Calciumsalzes nachgewiesen knüpft E. Linnemann <sup>5)</sup> theoretische Sp stitution der Fumar- und Maleinsäure, a wiesen sei.

**Isoäpfelsäure**,  $\text{CH}^3\text{-COH}=(\text{COOH})^2$ , bi Erwärmen von Monobromisobernsteinsäure n Lösung. Die aus dem Bleisalz freigemacht Krystalle, die in Wasser, Alkohol und / Sie beginnt bei 100° zu schmelzen und s zu zersetzen. Nach vorläufigen Versuchen linischen Salze zu bilden. Beim Erhitzen sich Gährungsmilchsäure und Kohlensäure.

**Optisch active Aepfelsäure.** Die a säure mittels JH dargestellte Aepfelsäur vermögen +3°,157 eine Zahl von gleiche gesetzten Zeichen wie das Rotationsverm Vogelbeeren —3°,299. Die aus Traubensä haltene Aepfelsäure ist optisch inaktiv. rechtsdrehenden Aepfelsäure besitzt das Ro Das entsprechende Ammonsalz der linksdre

1) Compt. rend. 88, 1259.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 151

3) Compt. rend. 88, 1262.

4) Wien. Ber. 74, II, 82; Berl. Ber.

9, 92

5) Wien

6) J. pr



## Vier- und mehratomige Säuren

Wasseraufnahme wieder in Glutansäure übergehen mit isomeren Säuren gibt M. Strukturform wiesen sei. Die Mesamalsäure hält M. für identisch mit der Malsäure<sup>1)</sup>.

**Terebinsäure.** Ueber Bildung, Eigenschaften berichtet Bertram Mielck<sup>2)</sup>.

**Aconitsäure** kommt in den Blättern von (F. Linderose<sup>3)</sup>). Um sie in grösserer Menge zu erhalten, hat P. Hunaeus<sup>4)</sup> Citronensäure im Paraffinbade mit Salzsäure durch. Nach eintägigem Einleiten löste sich die Säure zur Trockne ein und verfuhr wie Panjeff<sup>5)</sup> hat eine Verbindung dieser Säure mit Silberoxyd, welche bei Einwirkung von Silberoxyd eine dem Citronensäure entsteht.

**Aethenyltricarbonsäure**,  $\text{COOH-CH}^2\text{-COOH}$ , ein brombernsteinsäureäthylester, eine siedende Flüssigkeit von angenehmem obstartigem Geruch, CNK einen öligen, nach Zwiebeln riechenden Essenz, mit alkoholischer Kalilauge die Aethenyltricarbonsäure Orłowski<sup>7)</sup>

## Vier- und mehratomige Säuren

**Weinsäure.** Ueber die Bestimmung der Weinsäure R. Warrington<sup>8)</sup>; über die Zersetzung bei der Destillation C. Böttinger<sup>9)</sup>. Verhalten gegen Sb

Weinsäure oder weinsaure Salze können durch Zersetzung werden, dass man eine kleine Quantität ihrer Lösung einer sehr verdünnten Lösung von Eisenvitriol zusetzt, paar Tropfen Chlorwasser oder Wasserstoffhyperphosphorsäure einen Ueberschuss von Pottasche oder Soda hinzusetzt, eine schöne violette Färbung erhält. Essigsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure und Citronensäure geben keine Färbung (J. H. Fenton<sup>10)</sup>).

1) Berl. Ber. 9, 1440; Ann. Ch. 182, 347.

2) Ann. Ch. 180, 45; Jahresber. f. r. Ch. 1874, 232; 440.

3) Berl. Ber. 9, 1441; Ann. Ch. 182, 365.

4) Berl. Ber. 9, 1751.

5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 172.

6) Berl. Ber. 9, 1440.

7) Berl. Ber. 9, 1440.

8) Ch. Soc. J. 25, 69; 1874.

561.

9) Berl. Ber. 9, 1440.

10) Ch. News.







## Anhang.

**Xanthogensaures Kalium** als Mittel  
mung von Schwefelkohlenstoff, Kupfersal  
bei Gegenwart der Alkalicarbonate und  
Grete <sup>1)</sup>).

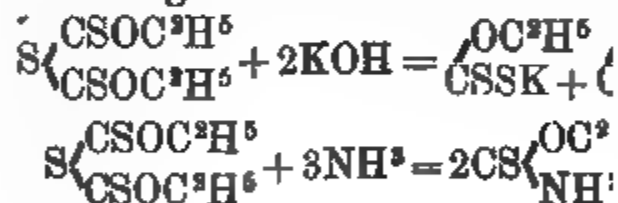
**Xanthogensaureäthyläthylenester,**

Einwirkung von Aethylenbromid auf xa  
halten, bildet sehr schöne, stark lichtbréche  
löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Du  
alkoholat entsteht daraus Aethylenoxyd,  
saures Kalium, durch alkoholisches Ammo  
Aethylenmercaptan. H. W e l d e <sup>2)</sup>).

**Disulfodicarbonthionsäureäthyleste**  
steht durch Einwirkung von Chlorkohlen  
saures Kalium nach der Gleichung:



Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der Este  
Nadeln krystallisirende Verbindung. Schn  
des Esters durch Kalihydrat und durch  
folgenden Gleichungen:



H. W e l d e <sup>3)</sup>).

**Amine, Phosphine, A**

**Ammoniumverbindungen.** (W. L  
Bemerkungen zu der Arbeit von V. M  
(Krystallbestimmungen von C. Klein.) Tet  
chloroplatinat, regulär. Trimet

1) Berl. Ber. 9, 921.

2) Berl. Ber. 9, 1047.

3) Berl. Ber. 9, 1044.

4) Ann.

5) Vgl.





## Amine.

identisch. (Bemerkungen über Chodenen Ursprungs.) — Das bei Oxydation entstehende Muscarin ist,  $N(CH^3)_3$ , zerfliessliche, stark alkalische, im Wasser suspendirte Masse. Chlorid: zerfliesslich. Platindoppelsalz:  $(C^5H^{14}NO)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ . Golddoppelsalz:  $C^5H^{14}NOCl \cdot AuCl_3$ . Trimethylammoniumchlorid, welches dargestellt wurde durch Einwirkung auf Chodenin, wurde durch Einwirkung auf Chodenin dargestellt und dann daraus das Chodeninmasse. Platinsalz: glänzendroth. Trimethylammoniumchlorid,  $N(CH^3)_3$  und  $N(CH^3)_3$ . Zerfliessliche Krystalle.  $(C^5H^{14}NO)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ . Gelbe halbkugelförmige Goldsalz, Blättchen (S. und H. Chodenin. (G. Ledderhose<sup>2)</sup>). Beim Erhitzen mit Salzsäure (am besten unter Zinn) entsteht salzs. Glycosamin,  $C^6H^{12}O_5$ . Farblose Krystalle, von süßem Geschmack, leicht wenig in Alkohol löslich. Lösung reagirt sauer, Luft braun. — Reducirt Cu- und Ag-Lösung. —  $[\alpha]_D = 70^\circ$ . Scheint mit Hefe direct zu gähren. Des Glycosamins reagirt alkalisch; zersetzt Braunfärbung.

**Aldehydammoniak und Senföle.** (R. Schiff) Aldehydammoniak liefert das Aldehydammoniak in alkalischer Lösung eine Verbindung,  $C^{12}H^{11}N^5O^2S^2$ . Krystallisirt aus Aether in weissen silberglänzenden Nadeln von Schmelzpunkt 152 bis 153°. Zersetzt sich beim Schmelzen. Gibt mit HCl ein unbeständiges Salz. Haupt sind alle Salze unbeständig. Wird von Säuren zersetzt, auch von Alkalien. Conc. HCl setzt  $H^2S$ ,  $CO^2$ ,  $NH^4Cl$  und Anilin. (Bei Einwirkung von Chloroformlösung wurden abweichende Resultate erhalten. Platinsalz entstand ein Product vom Schmp. 152 bis 153°, die Zusammensetzung der Formel  $C^{12}H^{11}N^5O^2S^2$  entspricht.) — Anhydrid bildet aus  $C^{12}H^{11}N^5O^2S^2$  unter Abspaltung des Acetylphenylthiosinnamins,  $C^6H^5-NH-CS-NH-C^6H^5$ . Blätter vom Schmp. 173°, in Eisessig, Aether und

Path. 5, 101. Auch Harnack erhalten. Plat.	
C.Bl. 1876, 560. Arch. f. exp. Path.	$\cdot PtCl_6 \cdot 2H_2O$ .
4, 168. Med. C.Bl. 14, 268; 355.	2) Berl. Ber. 9, 12
Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 396.	3) Inauguraldiss.
1) Einmal wurde ein Nitroproduct	Ber. 9, 565. G



Lösung des salzsauren Salzes durch Alkalie  
salzsaure Salz,  $C^{15}H^{24}N \cdot HCl$ , ist ein fa-  
liches krystallinisches Pulver. Mikroskopisch  
Krystalle. In siedendem Alkohol schwer lö-  
lich. Platinsalz, gelb, äusserst schwer in  
krystallinisch; in Alkohol leichter löslich, d  
Bezüglich des Verhaltens des Triacetona  
 $C^2H^5OH$ ,  $SO^4H^2$  und  $P^2O^5$  ist die Abhandlung

**Dehydrotriacetonamin**,  $C^9H^{16}N$  <sup>1)</sup>. I  
Base wurde aus den Mutterlaugen von der I  
oxals. Diacetonamins (nach der Meth  
Latschinoff <sup>2)</sup>) erhalten. Es ist das eine  
Dehydrotriacetonamins; die anderen,  
nehmen sehr leicht Sauerstoff aus der Luft a  
stallinisch, zerfliesslich. Base: ölförmig; Sdp  
Salz: undeutliche Krystalle, leicht löslich i  
Saures oxals. Salz: concentrisch strahlige  
löslich in Wasser und Alkohol; durch Aethe

**Dehydrodiacetamin**,  $C^8H^{11}N$ , <sup>3)</sup> ei  
scheint ebenfalls in den Mutterlaugen des sa  
amins enthalten zu sein. Das Platinsalz,  
— blättrige gelbe Krystalle — konnte indes  
halten werden.

**Alkoholbasen durch Hydrogenisation**  
amins. (W. Heintz <sup>4)</sup>.) Bei Einwirkung  
auf alkalische Lösungen entsteht Diacetona  
isoxypypropylcarbinamin), beziehun  
alkamin.

**Diacetonalkamin**,  $C^6H^{16}NO$  (oder  $CH^3$ ...

Farblose Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol u  
174 bis 175°. Zieht  $CO^2$  aus der Luft an. —  
allmählig in eine krystallinische Masse überg  
( $C^6H^{16}NO \cdot HCl$ )<sup>2</sup> ·  $PtCl^4$ . Orangerothe, tri  
stallbest. von Lüd eke.) In heissem Wass  
Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Ne  
kroskopische Krystalle; prismatisch oder  
Oxalat. Kleine tafelförmige Krystalle,  $C^6H$   
Carbonat,  $CO^2$  fällt die ätherischen Li

1) Ann. Ch. 188, 276.

3) Ann. C

2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 243.

4) Ann. C



## Amidine.

$C^6H^7N \cdot Br^2$ ; Nadeln. — Aehnlich mit JCl ein Ver-  
Lange gelbe Nadeln. — Es existirt vielleicht ein  
cyanid. — Platinocyanid, gelbe Kry-  
 $(C^6H^7N)^3 \cdot 4H^2O$  (oder  $5H^2O$ ). — Tartrat,  $C^4H$   
weisse Nadeln. — Mit Citronensäure entstand  
säure und Ameisensäure gaben keine Ver-  
wenig Chromsäure. Phosphat: krystall-  
diamantartige, dünne Krystalle. — Picolin-Qui-  
rid,  $C^6H^7N \cdot HgCl^2$ . Weisser Niederschlag; kry-  
Wasser in Nadeln. Ist leichter in Alkohol l-  
daraus in Tafeln.

Picolin-Methyljodid. Lange, weisse  
226,5 bis 227°. Picolin-Methylchlori-  
tinsalz,  $(C^6H^7N \cdot CH^3Cl)^2 \cdot PtCl^4$ . Kleine W  
Methylnitrat, durchsichtige Prismen. Pico-  
fat, krystallisirt schwer. Methylhydrat gle-  
hydrat Anderson's. — Picolin-Methyl-  
 $C^6H^7N \cdot CH^3J \cdot J^2$ . Blauschwarze, fedrige Blätter,  
Lässt rothes Licht durch. Löslich in Alkohol u  
 $CS^2$ , unlöslich in Wasser. — Wird Picolin-A-  
Br und dann mit  $NH^3$  behandelt, so entsteht eine  
rothe Färbung, die rasch vergeht. — Picolin-A-  
braunes Oel, aus dem sich Prismen vom Sch-  
Das Chlorid krystallisirt in Nadeln. — Allyl-  
Syrup; das Platinchloridsalz,  $C^6H^7N \cdot C^3$   
stallinisch. Das Allylhydrat ist beständiger  
hydrat. — Picolin-Acetylchlorid, b-  
 $C^6H^7N \cdot C^2H^3OCl$ .

Aethylpyrrol,  $C^4H^4(C^2H^5)N$ , eine bei 131°  
vom Geruch und Eig. des Pyrrols und dem spec  
16°) entsteht bei der trockenen Destillation des sc  
amins,  $C^6H^{10}O^2(C^2H^5NH^2)^2$ . Dieses krystallisir-  
bischen Prismen, ausserordentlich löslich in W  
(Chichester A. Bell<sup>1)</sup>.)

Amidine einbasischer org. Säuren. (A. B.  
Phenylacetamid (Phenylacediamin<sup>2)</sup>) ist eine  
 $CO^2$  aus der Luft an und schmilzt annähernd bei  
hol oder Wasser zersetzen sie beim Umkrystall  
acetamid. Saures Sulfat, grosse, in Wass-  
gemein lösliche Tafeln. Neutr. Oxalat, weisse

1) Berl. Ber. 9, 935. Vgl. Lubavin, 2) Berl. Ber. 9,  
Zeitech. f. Chem. [2] 5, 399. 3) Jahresb. f. r.



**tolylaminimid**,  $C^6H^5-C \begin{smallmatrix} \nearrow NC^7H^7 \\ \searrow NHC^7H^7 \end{smallmatrix}$ . Gelbliche, die

131 bis 132°; sublimirt bei höherer Temperatur flockig, in Alkohol leichter als in Wasser löslich

**Methenyldiphenyldiamin** (W. Weith <sup>1)</sup>) hitzen von anilinhaltigem Cyanphenyl Alkohol oder Benzol in langen farblosen Nadeln 136°. In kaltem Alkohol wenig löslich. Liefern krystallisirendes Chlorhydrat und ein oranges Platinsalz,  $2(C^6H^5N^2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ . — Hofmann <sup>2)</sup> dargestellten Körper identisch. — Destilliren entsteht Anilin und Benzonitril

**Hydroxylaminderivate** <sup>3)</sup>. Betrachtungen der Hydroxylaminderivate und des Hydroxylamins Grund noch zu publicirender Versuche enthält Verhandlung »über die Eigenschaften der Atome«, aus den Versuchen die Ungleichartigkeit der Stoffatome des Hydroxylamins.) **Einsäureäthylester**,  $N(C^7H^5O)(C^2H^5)OH$ , stellte Madaus aus Benzhydroxamsäure, alkoh. Kalk dar. Krystallinisch (durch Vorherrschen der Pinakoiden schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Aether. Löst sich in 1 Mol. Alkalihydrat, wird durch Säuren gespalten,  $N(C^7H^5O)(C^2H^5)AgO$ , weisser Niederschlag. Spaltet in Benzoëssäure und salzs. Aethyläther. — Beim Erhitzen auf 212° scheint Phenylecyanhydrat zu entstehen. — **Methyläther**,  $N(C^7H^5O)(C^2H^5)(CH^3)O$ , aus demselben Aethyläther, eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, und mit Alkohol und Aether mischbar.

**Aethylbenzhydroxamsäure**. (W. Lossen) krystallisirt aus benzinhaltigem Aether in Tafeln, die bei 53,5 bis 54,5° schmelzen. Aethyläther, lichtbrechende, aromatische Flüssigkeit, erstarrt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Säure spaltet in Aethylhydroxylamin und Benzoesäure. — **Methyläther**,  $N(C^7H^5O)(C^2H^5)(CH^3)O$ , Verbindung. Salzsäure liefert neben Benzoëäther Hydroxylamin.

1) Berl. Ber. 9, 454.

2) Compt. rend. 47, 352 u. Ber. d. Akad. z. Berlin 1865, 658.

3) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1873, 318. 1875, 178.

4) Verhandlung eins zu Heide.

5) Ann. Ch. 181.

6) Ann. Ch. 181.

7) Vgl. Jahresb.





und Phosphenylchlorid. Farblose Flüssigkeit, bei  $270^{\circ}$  (nicht ganz unzersetzt) destillirbar. Siedet bei 130 Mm. Druck bei  $205^{\circ}$ . Sp.-Gew. 1,376 bei  $13^{\circ}$ . Raucht an der Luft nur schwach; wird von Wasser erst bei längerem Kochen in Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und Phosphenylsäure zersetzt. Wird von KOH leicht zersetzt; es entsteht dabei ein in Nadeln krystallisirendes Salz, wohl  $C^6H^5\_PS(OK)^2$ , dagegen kein  $K^2S$ . — Alkohol bildet mit dem Sulfochlorid den Aether  $C^6H^5\_PS(OC^2H^5)^2$ . Farbloses, in Wasser unlösliches Oel; bei Destillation zersetzt. — Phenol liefert den Phenyläther  $C^6H^5PS(OC^6H^5)^2$  als dicke Flüssigkeit.

**Phosphenylsäure** zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol und Phosphorsäure. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wurde kein Phenol erhalten. — **Nitrophosphenylsäure** liefert analog Nitrobenzol neben  $PO^4H^3$ . (A. Michaelis und E. Benzinger <sup>1</sup>.)

Phosphenylchlorid, phosphenylige und Phosphenylsäure, Phenylphosphin und deren Derivate. Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten von A. Michaelis <sup>2</sup>).

**Phosphenylbromid** (A. Michaelis und H. Köhler <sup>3</sup>),  $C^6H^5PBr^2$ , entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphenylchlorid. Farblose Flüssigkeit. Sdp.  $255$  bis  $257^{\circ}$ . Mit Wasser zersetzt es sich in Bromwasserstoff, phosphenilige Säure und etwas Phenylphosphin. — Neben Phosphenylbromid entstehen bei obiger Reaction in untergeordneter Weise: Benzol, Diphenyl, Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol. — Das Bromid wurde auch aus Phosphorbromür und Quecksilberdiphenyl erhalten. — **Tetrabromid**  $C^6H^5PBr^4$ . Gelbrothe Masse. Raucht an der Luft; zersetzt sich mit  $H^2O$  zu  $BrH$  und Phosphenylsäure. Färbt sich beim Erhitzen dunkelroth und sublimirt in sternförmig gruppirten, gelbrothen Nadeln (monoklin). Schmp.  $207^{\circ}$ . — **Hexabromid**,  $C^6H^5PBr^6$ . Dem vorigen ähnlich. Mit Wasser  $BrH$ ,  $Br^2$  und  $C^6H^5PO^3H^2$ . Sublimirt von  $110^{\circ}$  an in dunkelrothen Nadeln (scheinbar rhombische, prismatische Krystalle mit pyramydaler Zuspitzung).

**Amidophosphenylsäure, Diazophosphenylsäure.** (A. Michaelis und E. Benzinger <sup>4</sup>.) **Amidophosphenylsäure** <sup>5</sup>).  $C^6H^4(NH^2)\_PO(OH)^2$ , weisse, glänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern färbt sich bei  $280^{\circ}$  blaugrün unter

1) Berl. Ber. 9, 517.

3) Berl. Ber. 9, 519.

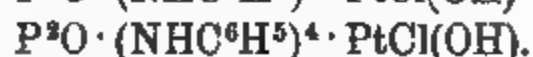
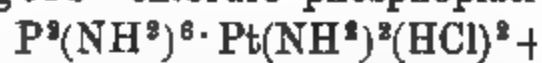
2) Ann. Ch. 181, 265 bis 363. Vgl. diesen und die früheren Berichte.

4) Berl. Ber. 9, 513.

5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 186.



Aus dem Hexachlorodiphosph  
tzenbergers >chlorure phosphoplati



### Aromatische Arsenverbindungen

nylarsenchlorür siedet bei 252  
nicht zersetzt. Beim Kochen mit Alk  
lösliche, in abs. Alkohol unlösliche V  
die mit conc. HCl wieder als Chlor  
 $C^6H^5AsCl^4$ . Durch directe Addition  
Wasser lebhaft. Es scheint zuerst ein  
das mit mehr Wasser dann in Mon  
geht. Diese,  $C^6H^5AsO(OH)^3$ . Lange,  
lich. Schmp. 108°. Silbersalz,  $C^6H^5$   
schwer löslicher Niederschlag, in  $NH^6$  un  
arsenchlorür (Phenylkakodyl  
steht stets neben dem Phenylarsenchl  
raucht nicht an der Luft, fast geruchlos.  
silbers. Wird von  $H^2O$  nicht verände  
arsentrichlorid (Phenylkakody  
fest; schmilzt bei 174° und erstarrt k  
wärmen mit Wasser zuerst eine Flü  
dann die Diphenylarsinsäure  
 $(C^6H^5)^2AsO-OH$ . Feine Nadeln vom S  
Silbersalz:  $(C^6H^5)^2AsO^2Ag$ . Weiss  
 $NO^3H$  löslich.

### Amide, Amido

**Monochloracetamid** entsteht be  
Ammoniak auf Monochloressigä  
dampfen auf dem Wasserbade zer  
Otto <sup>2)</sup>.)

**Glycocoll.** Bei Einwirkung von  
silber entsteht nach K. Kraut <sup>3)</sup> s  
cocoll entweder Jodtriäthylglyc  
Diäthylglycocolläthyläther. -  
ammonäthyläther ist in Weinge

1) Berl. Ber. 9, 1566. Vgl. Jahresber.  
f. r. Ch. 1875, 187.

2) Berl. Ber. 9, 1591 (Anm.). Vgl. P. 3)



amin, Teträthylammoniumchlorid und bei Einwirkung von Trimethylamin findet. Das aus dem Additionsproducte dargestellte **Betaïn** ist eine neutral reagirende, geruchlose Substanz, süßem Geschmack, krystallisirt ansehnlich zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, in Eisensalz,  $2[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COOH})\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]\cdot\text{PtCl}_6$  spitzten Endflächen, morgenroth, in heissem Wasser sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $\text{CH}(\text{COOH})\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$ , krystallisirt aus Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Aether, form. — Das Betaïn bildet leicht mit Säuren Salze: zerfliessliche Nadeln, Nitrat: ebenfalls:  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{NO}^2\text{J}\cdot\text{C}^6\text{H}^{15}\text{NO}^2$ ; lange glänzende Prismen. In Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Bei der Destillation des Betaïn bei  $210^\circ$  zu sieden; es entsteht hauptsächlich Trimethylamin.

Bei Einwirkung von Piperidin auf  $\alpha$ -Chlorpropionester wurde ein in Prismen krystallisirtes Product daraus dargestellt **Piperidyl- $\alpha$ -Propionsäure** ( $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COOH})\text{-N}(\text{C}^5\text{H}^{10})$ ), krystallisirt in Säulen. In Alkohol leicht löslich, durch Aether gefällt. Geschmacklos, bildet mit Basen und Säuren Golddoppelsalze,  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COOH})\text{-N}(\text{C}^5\text{H}^{10})$  förmig gruppirte Nadeln, in Wasser und Alkohol weniger löslich, unlöslich in Chloroform.

Mit Anilin liefert der  $\alpha$ -Chlorpropionester eine Verbindung.

Ueber das Fehlen des **Leucin's** unter den processes der Graminaceen. (M. Mercada)

**Aethyl- und Methyloxamethan.** (O. Wall) Darstellung des Aethyloxamethan's. — Aetherium:  $(\text{C}^2\text{H}_5\text{-NH-C}^2\text{O}^2\text{-O})^2\text{Ba}\cdot\text{H}^2\text{O}$ . — Anwirkung auf Aethyloxamethan das Aethylcarbamat  $\text{C}^2\text{H}_5\text{-NH-C}^2\text{O}^2\text{-NH-C}^6\text{H}_5$ . Schwer löslich in Wasser, in Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp.  $169^\circ$ . Einwirkung von Aethylamin auf Monopropyläther. — Methyläthyloxamid, aus Methyloxamethan.  $\text{C}^2\text{H}_5\text{NH-C}^2\text{O}^2\text{-NHCH}_3$ , sublimirt in heissem Wasser, krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei  $100^\circ$ .

1) Gaz. ch. it. 6, 100. Ausz. Berl. Ber. 2) Ann. Ch. 18  
9, 581. Vgl. Jahres



**Bromwasserstoff und Bromoform.** Di- und Tribromacetamid sind krystallinisch; ersteres schmilzt bei 156 bis 157°, letzteres bei 120 bis 121°. Beim Erwärmen mit Alkalien spaltet sich letzteres in Ammoniak, Kohlensäure und Bromoform. — Asparaginsäure scheint von Brom nicht angegriffen zu werden. — G. erwähnt auch die Einwirkung von Wasserstoff, Phenol und Glycerin auf Asparagin. Er gibt dem Asparagin die Formel,  $\text{COOH}\cdot\text{CHNH}^2\cdot\text{CH}\cdot\text{CONH}^2$ .

G. gibt auch ausführliche Angaben über die Löslichkeit des Asparagins und der Asparaginsäure. — Bei Anhydrisierung der Asparaginsäure<sup>1)</sup> erhielt er Producte die nach dem Silbergehalt der analysirten Salze aus 2, 3 und 4 Mol. durch Condensation entstanden zu sein scheinen.

**Asparagin, optisches Drehungsvermögen.** (P. Champion und H. Pellet<sup>2)</sup>). Asparagin dreht in wässriger Lösung  $-6,14^\circ$  (für die Na-Linie). In ammoniakalischer Lösung steigt mit dem  $\text{NH}^2$ -Gehalt das Drehungsvermögen; bei 10 Vol.proc.  $\text{NH}^2$  ist es  $-10,47^\circ$ . Bei Gegenwart von Mineralsäuren dreht es rechts; so ist es bei 10 Vol. proc.  $\text{HCl} + 37,27^\circ$ . — Um den Fehler, der in Folge dieses Drehungsvermögens bei der optischen Zuckerprobe von Rübensäften stattfinden kann, zu eliminiren, ist (nach der Behandlung mit Bleiessig) Essigsäure (10 cc. von 50% auf 100 cc. Saft) zuzusetzen; die Essigsäure zerstört das Drehungsvermögen des Asparagins. Dies Verhalten erlaubt auch die gleichzeitige Bestimmung des Asparagins selbst.

**Amide und  $\text{PCl}^5$ .** Auf Dichloracetamid wirkt  $\text{PCl}^5$  ganz ähnlich wie auf Trichloracetamid. Es entsteht eine gut krystallisirende Verbindung,  $\text{C}^2\text{HCl}^2\text{NOP}$ . — Monochloracetamid scheint sich ähnlich zu verhalten, wie Acetamid. Phenylacetamid liefert analog  $\alpha$ -Toluylsäurenitril. (O. Wallach<sup>3)</sup>).

**Aethylacetamid und  $\text{PCl}^5$ .** (O. Wallach und Meinh. Hofmann<sup>4)</sup>.) Krystallbeschreibung des Salzes,  $(\text{C}^4\text{H}^{15}\text{ClN}^2\cdot\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$  von Bodewig). — Das Platinsalz des Aethenyldiäthylamids,  $(\text{C}^5\text{H}^{14}\text{N}^2\cdot\text{HCl})^2\cdot\text{PtCl}^4$  krystallisirt prachtvoll. Das oxals. Salz krystallisirt in Nadeln, das salz. und schwefels. Salz scheinen schwierig zu krystallisiren. Mit wässrigem Kali zerfällt die Base beim Kochen in Aethylamin und essigs. Kalium.

**Acetanilid und  $\text{PCl}^5$ .** (O. Wallach und Meinh. Hofmann<sup>5)</sup>.) Das Platinsalz der Base,  $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{ClN}^2$ , ist  $(\text{C}^{16}\text{H}^{15}$

1) vgl. Schaal, Ann. Ch. Ph. 157, 24.

2) Compt. rend. 82, 819.

3) Ann. Ch. 184, 28. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 189.

4) Ann. Ch. 184, 108. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 190.

5) Ann. Ch. 184, 86. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 191.





bindung,  $\text{C}^6\text{H}^7\text{ClN}^2 \cdot \text{JCH}^0$ , ist sehr beständig. leicht löslich krystallisirt aus Alkohol. Polyjodid, dunkle, dünne Plättchen. Die Base verhält sich den beiden Homologen analog. Platin- und Silber-salze,  $(\text{C}^6\text{H}^7\text{ClN}^2)^2 \cdot \text{NO}^3\text{Ag}$ , krystallisirt in durchsichtigen Nadeln. Quecksilbercyanidverbindung krystallinisch.

**Chloroxaläthylin.** Das salz. Salz ist  $\text{C}^6\text{H}^9\text{ClN}^2$  Platin-salz. Prismen,  $(\text{C}^6\text{H}^9\text{ClN}^2 \cdot \text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}^4$ . Nitrat,  $(\text{C}^6\text{H}^9\text{ClN}^2)^2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Silber-salz,  $(\text{C}^6\text{H}^9\text{ClN}^2)^2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Oxaläthylinbromäthylpolybromid ist ein Dimer,  $\text{C}^6\text{H}^9\text{ClN}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{Br} \cdot \text{Br}^2$ . (O. Wallach <sup>1)</sup>.)

**Aethyloxamethan und  $\text{PCl}^5$ .** (O. Wallach und J. Huth <sup>2)</sup>.) Geben ein Dichlorid,  $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}_2 \cdot \text{CCl}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$ . Geben scheinbare Prismen oder nadelförmige Krystalle. Zersetzt sich in Salzsäure, Chloräthyl, etwas Kohlensäure und eine schmierige Masse, aus welcher in geringer Menge ein über  $200^\circ$  schmelzender Körper gewonnen wurde. Mit  $\text{PCl}^5$  wird das Dichlorid wieder Aethyloxamethan, resp. Aethyloxaminsäure mit  $\text{NH}^3$  Aethyloxamid.

Bei Einwirkung von  $\text{PBr}^5$  auf Diäthyloxamid entstehen kryst. Zwischenproducte,  $(\text{C}^2\text{H}^5\text{Br})^2(\text{NHC}^2\text{H}^5)^2$  und  $(\text{NC}^2\text{H}^5)^2$ , die sich mit Wasser heftig zersetzen und moniak Diäthyloxamid regeneriren. Beim Erhitzen der Verbindungen entsteht das **Bromoxaläthylin**, eine schmelzbare, feste Base, in Chloroform löslich. (O. Wallach und Oppenheim <sup>3)</sup>.)

**$\text{PCl}^5$  und Amide der Sulfosäuren.** (O. Wallach und J. Huth <sup>4)</sup>.) Die bei Einwirkung von  $\text{PCl}^5$  auf Benzolsulfonamid entstehende Phosphorverbindung scheint  $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{NClP}$  zu sein. Benzolsulfonamid liefert Benzolsulfonmonochlorid,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}$ . Krystalle vom Schmp.  $120-121^\circ$  aus Benzolsulfochlorid und festem Monochlorbenzol erhalten, der bei  $121$  bis  $122^\circ$  schmelzender Körper erhalten, der als Pyramiden krystallisirt. (Das isomere Chlorbenzolsulfonamid,  $\text{C}^6\text{H}^4\text{ClSO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5$ , aus Parachlorbenzolsulfochlorid und Anilin, bildet durchsichtige, nadelförmige Krystalle vom Schmp.  $104^\circ$ ). Liefert bei Spaltung mit  $\text{HCl}$  festes Monochlorbenzol, Schmp.  $70^\circ$ . — Benzolsulfochloranilid (s. o.) wird fast nicht angegriffen. Benzolsulfotoluidid (aus Sulfochlorid und festem Toluidin, krystallisirt gut, Schmp.  $120^\circ$ ).

1) Ann. Ch. 184, 33. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 251.

2) Ann. Ch. 184, 71. Berl. Ber. 9, 262. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 250; 251.

3) Berl. Ber. 9, 1213.

4) Berl. Ber. 9, 424.

f. r. Ch. 1875, 255.



nitril: Dichloressigsäure, Trichloracetform und Kohlensäure. Kalilauge wirkt Trichloracetonitril ebenso; Dichloracet tieferer Einwirkung zu unterliegen. (H. Beckurts

Chlor wirkt auf Acetonitril nur bei Gegenwart es entsteht Trichloracetonitril. (G. Beckurts

Im Propionitril liessen sich selbst bei Gegenwart Molybdänchlorid nur 2 Wasserstoff durch C (H. Beckurts und R. Otto <sup>3</sup>).)

$\alpha$ -Monochlorpropionitril aus  $\alpha$ -Monochlor (vgl. pag. 198) durch  $P^2O^5$ , farblose, die Augen zu Flüssigkeit; siedet bei 121 bis 122°. Mit  $NH^3$  das Amid, mit säurehaltigem Alkohol  $\alpha$ -Chlor mit Kalkmilch (Gährungs-)Milchsäure. und R. Otto <sup>4</sup>.)

**Dichlorpropionitril.** Das flüssige Dichlor aus Propionitril <sup>5</sup>) entspricht der Dichlor  $CH^3-CCl^2-COOH$ . Es wurde aus dem Nitril (158°) und daraus das Amid (Schmp. 115 bis 116°). Letzteres liefert mit  $P^2O^5$  wieder das Nitril (Siedepunkt). Dichlorpropionsäure ist eine farblose, bei 190° Flüssigkeit, in Wasser und Weingeist löslich, in Aether unlöslich (H. Beckurts und R. Otto <sup>7</sup>.)

Das **Trichloralecyanid**, das schon O. Wallat, entsteht nach C. O. Cech <sup>8</sup>) unter Umständen in riger Lösung. Es hat die Formel  $C^3H^4Cl^3NO^2$ .

Das **Chloralecyanidecyanat** <sup>10</sup>),  $C^4H^3Cl^3N^2O^2$ , durch Blausäureabspaltung direct mit Anilin zu Chloral (Phenylamidodichloraldehyd),  $C^8H^7Cl^2O$  ( $C^3HCl^2O$ ). Zwei- und eingliedrige Tafeln (Prismen). Krystallbeschr. von Rammelsberg) oder Nadeln. Löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser. Sublimirt theilweise und zerfällt aus Säuren wieder in Nadeln aus; mit Alkali fällt es in Isonitril. — Entsteht auch wenn man eine Mischung von Chloralhydrat, CNK und

1) Berl. Ber. 9, 1591.

2) Berl. Ber. 9, 1594.

3) Berl. Ber. 9, 1594.

4) Berl. Ber. 9, 1592.

5) Otto, Ann. Ch. Ph. 116, 195.

6) Klimenko, Berl. Ber. 8, 465;

4, 477.

7) Berl. Ber. 9,

8) Jahresb. f. r.

9) Berl. Ber. 9,

(II), 178.

10) Vgl. Jahresb.



sichtige Krystalle, die sich leicht verflüchtigen, schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkoh. bildet er untersinkende Tropfen. — Bei gemässigte Schwefelsäure erhält man (auch neben  $\text{CO}^2$ ) einen nischen Körper von der Formel des Nitroacetoni. Er ist in kaltem Wasser, Aether und Alkohol voll. löst sich in heissem Wasser, Schwefelsäure und Sa. ändert. Schmilzt im Röhrchen bei  $216^\circ$  unter wässrige Lösung röthet Lakmus. Von Quecksilb. nur das Nitrat einen weissen, flockigen Niederschlag, das Nitrat gibt weissen, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen rasch schwarz wird. Die Quecksilb. ist bei  $100^\circ$  getrocknet  $(\text{C}^3\text{H}^3\text{N}^2\text{O}^2)^2\text{Hg}$ ; sie ist in Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen. — Ba-salz kochen unter Bildung eines Ba-salzes; der saure Niederschlag ist in Wasser, Aether und Alkohol löslich. Ba-salz = 32,3 % Ba. Ag-salz = 51,8 % Ag. — Zinn-salz bildet das Nitroacetonnitril.

Von den Körpern,  $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{N}^3\text{O}^3$  und  $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{N}^3$  die Wirkung von wässrigem Ammoniak auf Ag-salze, sucht St. darzuthun, dass sie Guanidin-De-nitursäure seien. Er bezeichnet sie als Fulminat-tetraguanurat.

Doppelsalze des Quecksilberfulminat-Cyankalium,  $\text{C}^2\text{HgN}^2\text{O}^2 \cdot \text{CNK}$ , dargestellt in CNK dargestellt, nadelförmige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Zersetzt sich in wässriger Lösung auf dem Wasserbade. Durch Säuren wird das Fulminat gefällt. — Hg-fulminat-Sulfocyankalium, Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Sulfocyanammonium. Ebenfalls Blättchen.

Ueber die rothe Verbindung die sich bei der Einwirkung von Ferrocyancalium auf Knallquecksilber bildet (Davy<sup>1)</sup>).

Sulfocyansäure. Nach P. Miquel<sup>2)</sup> rührt die organische Stoffe unter dem Einflusse von  $\text{CN}$  nicht von der Gegenwart des Eisens her, sondern ist als Farbstoffe zuzuschreiben.

Ueber das constante Vorkommen einer Schwefel-Verbindung im Harn der Säugethiere. (R. Gscheidlen<sup>3)</sup>.)

1) Ch. News. 33, 47

3) Arch. f. Phys.

2) Bull. soc. chim. 26, 442.



mit Cu: Senföl und Isocyanphenyl. Alkalisches Bleihydrat bildet Diphenylharnstoff.

Phenylsenföl und Schwefelwasserstoff geben Schwefelkohlenstoff und Diphenylsulfoharnstoff. (P. u. S.)

Phenylsenföl liefert, mit alkoh. Kali behandelt, Phenylsulfocarbaminsäureäther,  $C^6H^5 \cdot NH \cdot CS \cdot OC^6H^5$ . — Analog verhält sich Allylsenföl. (R. Schiff<sup>1)</sup>.)

Verhalten von Cyanamid, Dicyandiamid und Melamin beim Erhitzen. (E. Drechsel<sup>2)</sup>.) Cyanamid verwandelt sich nur in Dicyandiamid. (Durch Ueberführung in Dicyandiamidin und Nachweis des letztern mit Kupferlösung und Natronlauge zu erkennen.) — Dicyandiamid schmilzt beim Erhitzen und entwickelt  $NH^3$ ; bei stärkerer Hitze entsteht ein weisses Sublimat von Melamin, während  $NH^3$  entweicht und ein gelber Rückstand bleibt. Bei raschem Erhitzen entsteht neben Melamin noch etwas Cyanamid. — Melamin lässt sich (unter dem Schmelzpunkt) fast vollständig unzersetzt in Krystallen sublimiren.

Benzoylchlorid auf Cyanamid und Natriumcyanamid. (G. Gerlich<sup>3)</sup>.) Benzoylchlorid und Cyanamid liefern weder bei Gegenwart von Aether, noch für sich erhitzt ein Benzoylcyanamid. Im letztern Falle entsteht vielleicht ein Monobenzoylmelamin,  $C^3N^6H^6 \cdot C^7H^5O$ . — Benzoylchlorid und trocknes Natriumcyanamid geben Benzoylammelin, Benzonitril, Kohlensäure und Chlornatrium. Das Benzoylammelin,  $C^3N^3(OH)(NH^2)(NHC^7H^5O)$ , wird aus alkoholischer Lösung als schwach gelblicher, voluminöser Niederschlag gefällt, trocknet zur braunen, spröden, harzartigen Masse ein, die beim Pulverisiren wieder hellgelb wird. Zerfällt beim Erhitzen in  $CO^2$ , Cyanamid und Benzonitril. — Benzoylchlorid und Natriumcyanamid bei Gegenwart von Aether geben Benzoylcyanamid und Chlornatrium. Das Benzoylcyanamid zersetzt sich schon bei seiner Bildung und in ätherischer Lösung theilweise in  $CO^2$ , Benzonitril und Cyanamid; bei längerer Digestion der ätherischen Lösung polymerisirt es sich theilweise zu Tribenzoylmelamin,  $C^3N^6H^3(C^7H^5O)^3$ . Gelbes Pulver, geruchlos, in Schwefelsäure und Phenol löslich, durch Zusatz von Wasser, beziehentlich Alkohol, wieder abgeschieden. Schmilzt bei  $275^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom gibt es  $CO^2$ ,  $CNH$ , Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin. — Dibenzoyldicyandiamid,  $C^3N^2H^2(C^7H^5O)^2$ , weisses Sublimat, leicht in

1) Berl. Ber. 9, 1316.

3) J. pr. Ch. 18, 270.

2) J. pr. Ch. 18, 330.





imid und dieses setzt sich mit dem Rest des L  
harnstoffs um. Nebenbei entsteht etwas Diph  
— Bei Einwirkung von Ditolylsulfoharnsto  
Tolylsenöl (Nadeln vom Schmp. 26°, Sdp. 236°)  
tolylguanidin.

Diphenylharnstoff liefert bei der Einwir  
cyanat und  $\alpha$ -Triphenylguanidin. (Das  
schmilzt bei 241 bis 242°; sublimiert vor dem  
Einwirkung des Phosphortrichlorürs auf  
stoff entsteht Phenylcyanat und  $\alpha$ -Triph  
also wohl intermediär Carbodiphenylimid.

Das salzs. Carbodiphenylimid krystalli  
glas- und diamantglänzenden Nadeln.

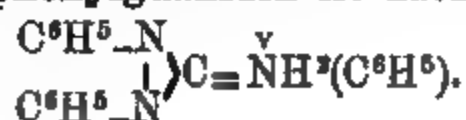
Cyananilid. (Monophenylecyanamid) bilc  
wasserstoff Monophenylsulfoharnstoff  
und A. d. Weber <sup>1)</sup>).

Jodcyan und Diamidobenzol. (H. H. übr  
richs <sup>2)</sup>.) Jodcyan und Orthodiamidoben  
geben beim Zusammenreiben eine Base  $C^{13}H^{12}N^4$ ,

oder  $C\left(\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}\right)C^6H^4$ . Lange, goldgelbe Nadeln, in  
lich und durch Wasser fällbar. Sublimiert sind sie  
Sulfat,  $C^{13}H^{12}N^4 \cdot H^2SO^4 \cdot 2\frac{1}{2}H^2O$ . Dunkelblaue  
chemem Wasser löslich. Salzs. Salze: a)  $C^{13}F$   
lette Blättchen. b)  $C^{13}H^{12}N^4 \cdot HCl \cdot 2\frac{1}{2}H^2O$ . Sch  
Ersteres gibt schon über  $SO^4H^2$  Salzsäure ab, letzt  
getrocknet werden. Nitrat,  $C^{13}H^{12}N^4 \cdot 2NO^3H$ .  
blaue Nadeln. — Die Base gibt mit Jodäthyl eine  
Benzoylchlorid liefert die benzoylirte Base  $C^1$   
die in kleinen, gelben Nadeln krystallisiert.

Jodcyan und p-Diamidobenzol gebe  
Nadeln krystallisierende Base, die sich nach der  
gelben Nadeln verdichtet.

Krystallform und Circularpolarisation des kol  
(tetragonal.). Krystallf. des schwefels. Guanid  
des milchsäuren Guanidins (rhombisch). (C  
 $\alpha$ -Triphenylguanidin ist nach W. Weith <sup>4)</sup>)



1) Berl. Ber. 9, 820.

2) Berl. Ber. 9, 776.

3) Pogg. Ann. 15

4) Berl. Ber. 9, 1



## Cyanverbindungen.

verbindung; aus der Lösung derselben wird das Guanid als weisser, krystallinischer Niederschlag aus Alkohol, verdünnter Essigsäure und Ammoniak und auch in Mineralsäuren, womit es leicht lösliche Salze liefert. In Alkalien leicht löslich. Salzs. Salz rhombische Nadeln. Kaliverbindung,  $C^4N^4$ . Natronverbindung,  $C^4N^4H^6O \cdot NaOH \cdot H^2O$ . Silber  $AgNO^3$ , kryst. Niederschlag. — Conc.  $SO^4H^2$  färbt Guanamin in Guanamid,  $C^4N^5H^5O^2$  über. Dieses leicht löslich, ebenso in Säuren und Alkalien, und in Alkohol; krystallisirt in kleinen rhombischen Nadeln  $C^4N^5H^5O^2 \cdot HCl$ , weisse Nadeln. Platindoppelsalz  $(HCl)^2 \cdot PtCl^4 \cdot 4H^2O$ , gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln. Petersäure oxydirt das Guanamid zu Cyanur und bildet aus Guanamid einen Dichlorguanamin kryst. Körper,  $C^4N^5Cl^2H^5O^3$ , der ebenfalls in Cyanur ( $CH^2Cl^2$ ) sich überführen lässt. — Brom liefert Guanaminidin,  $C^4N^5Br^3H^4O^3$  (?), das leicht (durch Wasser und Bromoform zerfällt. — Unter Einwirkung liefert Chlor Dichlorguanamin,  $C^4N^5H^5Cl^2$ , in Essigsäure krystallinisch zu erhalten. Rhombische doppelsalze  $(C^4H^5Cl^2N^5)_2HCl \cdot PtCl^4$ ; krystallinisch.  $C^4H^5Cl^2N^5 \cdot NO^3Ag$ , krystallinisch. (>Das ursprüngliche Guanamin durch die Wirkung von Chlor auf Guanamin erhaltene< (und durch Säuren besitzt saure Eigenschaften und geht durch Alkalien in einen basischen Körper< (s. o.) >von Zusammensetzung über.<)

Formoguanamin wird von den meisten Säuren nicht angegriffen oder bei anhaltender Einwirkung zerstört. (M. Nencki<sup>1)</sup>.) Butylguanamin analog. Es wurde das Butylguanamin  $C^7H^{11}N^3O^2$  und daraus bei Oxydation Cyanursäure erhalten. (B. Bandrowski<sup>2)</sup>.)

Ueber die Constitution der Guanamine (und Cyanverbindungen). (M. Nencki<sup>3)</sup>.) Formoguanamin  $\begin{matrix} C(NH)_2-NH \\ | \\ C(NH)_2-NH \end{matrix} C(NH)_2$ , Acetoguanamin  $\begin{matrix} C(NH)_2-NH \\ | \\ CH^2-C(NH)_2-NH \end{matrix} C(NH)_2$  u. s. f. — W. Weith<sup>4)</sup>

1) Berl. Ber. 9, 232.

2) Berl. Ber. 9, 242.

3) Berl. Ber. 9, 1.

4) Berl. Ber. 9, 4.



zusammentreffen, welche durch Alkalien leicht unter Ammoniak-entwicklung zersetzt werden.

**Oxysulfocarbamins.** Ammonium liefert beim  $\Gamma$  Quecksilberoxyd zuerst cyans. Ammonium  $\text{CO}=\text{N}_2$  geht dann in Harnstoff über. — Analog setzt carbamins. Ammonium in Rhodanatum. (A. I.

**Harnstoff.** Bestimmung mittelst Chlorkalk  
Harnstoff im Blut. (P. Picard<sup>2</sup>).

**Mehrfach substituirte Harnstoffe.** (W. Miescher) aus  $\text{COCl}_2$  und Diphenylamin entstehende **Dichlorid**<sup>3</sup>),  $\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , zerfällt mit alkoholisch in Chlorkalium, Diphenylamin und Kalium. Ammoniak liefert damit den **unsymmetrischen Harnstoff**,  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Lange Krystallnadeln. In Alkohol löslich. KOH spaltet in Diphenylamin und  $\text{NH}_3$ . Ebenso wirkt  $\text{NH}_3$  bei höherer Temperatur. Destillation entsteht Diphenylamin und Cyansäure. **symmetrischer Harnstoff**, mit Anilin erhalten, weisse Nadeln,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp. 136°. KOH spaltet in Anilin und Diphenylamin. Anilin führt in Carbanilid (unlöslich) über. — **Tetraphenylharnstoff.**  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  dargestellt, weissgelbe Kryställchen, Schmp. 183°. In Alkohol unlöslich. Spaltet in Diphenylamin und  $\text{CO}_2$ . **Unsymmetrischer Harnstoff**, aus dem Harnstoffchlorid und Diäthylamin dargestellt,  $\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , besitzt eigenthümlichen Geruch, in Alkohol löslich. Blättrige Krystalle vom Schmp. 54°. In Alkohol unlöslich. Spaltet in Diäthylamin und Diphenylamin. — Ein isomerer wurde erhalten durch Einwirkung von Aethylanilin auf diphenylharnstoffchlorid ( $\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$ ) und  $\text{COCl}_2$ , weisse Nadeln vom Schmp. 79°. **symmetrische Diphenyldiäthylharnstoff.**  $\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bildet Krystalle vom Schmp. 79°. **äthylharnstoff**,  $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$ , aus diphenylharnstoffchlorid und Aethylanilin, krystallin, Schmp. 100°. **p-Toluidin** (W. Michler und H. Scheu) auf diphenylharnstoffchlorid geben **Diphenyltoluidin**,  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , weisse Nadeln, Schmp. 100°. **Toluidin** den Diphenylditolylharnstoff

1) Berl. Ber. 9, 436.

2) Arch. Pharm. [3], 9, 268 aus Répert. d. Pharm. 1875. Nr. 18. p. 557.

3) Compt. rend. 88, 1179.

4) Berl. Ber. 9, 39.

5) Jahresber. f. r. Pharm.

6) Berl. Ber. 9, 71.



**Sulfoharnstoff und Metallsalze.** (A. bach <sup>1)</sup>.) Quecksilberchlorür und Sulfo neben Quecksilber die Quecksilberchlorid bildet 2 Verbindungen: grosse Krystalle, in Wasser löslich;  $2(\text{CSN}^2\text{H}^4)\text{Hg}$  schlag (vgl. oben R. Maly). — Die aus oxals. S harnstoff erhaltene Substanz ist eine Verbi  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ag}^2$ . Glasglänzende, nadelförmige Krystalle, durch Wasser zersetzt werden. — Trichloro Sulfoharnstoff scheinen sich nicht zu addi Zersetzung auf einander zu wirken.

**Phenylsulfoharnstoff**,  $\text{NH}^2\text{CSNHC}^6\text{H}^5$ , de Clermont <sup>2)</sup> beim Eindampfen eines Gemis chlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat s. a. pag. 236. Wird durch Ammoniak (bei 130 moniumsulfocyanat und Anilin zerlegt. — der Kälte, bei höherer Temperatur spaltet sie in  $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2\text{Cl}$ . — Bei  $180^\circ$  zersetzt er sich und es e  $\text{NH}^2$ ,  $\text{NH}^2\text{C}^6\text{H}^5$ ,  $\text{NH}^4\text{SH}$  und  $\text{CS}(\text{NC}^6\text{H}^5)^2$ . Ana stellt (Ph. de Clermont und Wehrlin <sup>3)</sup>): stoff aus p-Toluidinchlorhydrat,  $\text{C}^7\text{H}^7$  lose bei  $188^\circ$  schmelzende Blätter, in Wasser löslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Naph  $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NHCSNH}^2$ , aus Naphtylamin sulfamen vom Schmp.  $198^\circ$ . Wenig löslich in Wasser lich löslich in heissem Alkohol.

**Sulfoharnstoffe der Säureradicale.** — Die S Säureradicale, vgl. pag. 208, addiren direc (P. Miquel <sup>4)</sup>) und liefern Sulfoharnstoffe.

Aus Acetylsulfocyanat entsteht je nachd harnstoff,  $\text{NH}^2\text{CSNHC}^2\text{H}^3\text{O}^5$ ), oder eine c keit, durch Wasser sofort zersetzt, unlöslich i vielleicht eine Verbindung von Acetamid und stillation entstehen:  $\text{NH}^2$ ,  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{NH}^4\text{SH}$  und Ac zoylsulfoharnstoff,  $\text{NH}^2\text{CSNHC}^7\text{H}^5\text{O}$ . vom Schmp.  $171^\circ$ ; viel beständiger (entsteht a wässrigen Ammoniaks). Wasser löst schlecht, und  $\text{CS}^2$  nur wenig. Säuren spalten Benzamid

Anilin bildet mit Acetylsulfocyanat

1) Berl. Ber. 9, 226. Vgl. l. c. rend. 88, 34

2) Bull. soc. chim. 25, 242. Compt. 4) Bull. soc. chi rend. 82, 512. 5) Nencki, Jal

3) Bull. soc. chim. 26, 125. Compt.





amin, Ammoniak, Kohlensäure und Glycoliumpermanganat führt über in Methylallantoin neben Methylallantoinsäure. Methylallantoin  $(\text{CH}_3)\text{N}^4\text{O}^5$ , monokline Prismen, leicht löslich in wenig in kaltem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzung bei  $225^\circ$ . Silbersalz, durch  $\text{NH}^3$  gelöst,  $\text{N}^4\text{O}^5\text{Ag}$ , Prismen. — Methylallantoin wird durch  $\text{NH}^3$  in Methylhydantoin übergeführt. Ein längerer Einwirkung Sarkosin erhalten. — Es bildet Methylalloxan, eine in alkalischer Lösung beständige, in saurer Lösung sehr beständige Verbindung  $\text{NH}^3$  Purpurfarbe. — Das methylalloxansäure  $\text{C}^4\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}^3\text{O}^5\text{Ca}$  (durch  $\text{NH}^3$  aus der alkoholischen bei umgekehrtem Verfahren mit 20,88 % Ca, 10, Methylamin. — Durch längeres Kochen mit Salp. die Methylharnsäure und das Methylalloxanbansäure<sup>1)</sup>,  $\text{C}^4\text{N}^3\text{H}^4\text{O}^3$ . Concentrische Prismen, kaltem, leicht in heissem Wasser, löslich in Alkohol. Gibt mit  $\text{CaCl}_2$  erst nach Zusatz von  $\text{NH}^3$  in der Lösung.  $\text{AgNO}_3$  fällt nur in conc. Lösungen. Schmilzt und sublimirt leicht bei höherer Temperatur. Silber- $\text{NH}^3$  gefällt,  $\text{C}^4\text{H}^3\text{N}^3\text{O}^3\text{Ag}$ , Nadeln. Löst sich in Wasser und krystallisirt dann in mikroskopischen, flachen rhomben.

Hill hat auch die Dimethylharnsäure dargestellt.

**Hydurilsäure.** (J. Murdoch und O. Döbner) Ammoniumsalz (1 Mol.) entsteht quantitativ neben  $\text{CO}_2$  und CO beim Erhitzen des lufttrockenen Alloxan auf  $170^\circ$  unter Mitwirkung des Krystallwassers. Nach Ausschuss von Wasser entsteht keine Hydurilsäure, da sie zersetzt. Ebenso liefert lufttrockenes Alloxan (geschmolzenen Röhren) hydurils. Ammoniak,  $\text{CO}_2$  und CO. Hydurilsäure entsteht auch (neben den anderen) bei Reduction des Alloxantins mittelst Selenwasserstoffs.

**Dialurs. Salze.** (N. Menschutkin<sup>2)</sup>.) Bei den Darstellungsmethoden (nach Liebig und Strecker und bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Alloxan) stehen Salze der Reihe  $\text{C}^7\text{H}^6\text{M}^3\text{N}^4\text{O}^{10}$ ; bei öfterem Erhitzen (bei Gegenwart der entsprechenden Carbonate) entstehen

1) Dessaignes, Ann. Ch. Ph. 97, 343.

Strecker, Ann. Ch. Ph. 118, 164.

2) Berl. Ber. 9, 1102.

3) Ann. Ch. 182,

chem. Ges. 8, 1



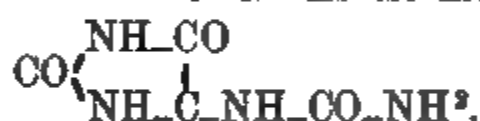
**Parabansäure** ist nach F. Salomon <sup>1)</sup>: C

F. Salomon <sup>2)</sup> zeigte, dass **Oxalsäureäther Silber** und **Jodäthyl** <sup>3)</sup> identisch ist mit dem und **Aethyloxalchlorid** <sup>4)</sup>. — Weisse, seidenchen, Schmp. 177 bis 178° (Zersetzung). — Sal (und NH<sup>3</sup>) fällt das Disilbersalz der Par C<sup>3</sup>N<sup>2</sup>Ag<sup>2</sup>O<sup>3</sup>·H<sup>2</sup>O. — Barytlösung gibt Nieders Barium. — Bei Einwirkung von alkoholisch entsteht, vielleicht neben Harnstoff **Oxalan** (Oxakroskopische Nadelchen. — Wasser oder verd lieferten Oxalsäure oder oxals. Harnstoff.

**Oxalurs. Kalium** hat N. Mentschutkin wasserfreien Blättchen erhalten.

**Sulphydantoïn** scheidet mit alkoholischem A Schwefelcyanammonium aus, neben einem z product. (A. Claus <sup>7)</sup>.)

**Allantoïn** erhielt E. Grimaux <sup>8)</sup> beim Erhitze säure mit Harnstoff. Es ist hienach



E. Salkowski <sup>9)</sup> zeigte, dass die Ha Fütterungsversuchen) im Thierkörper in Al geht.

Die **Uroxansäure** zerfällt beim Kochen mit Medicus <sup>10)</sup> in Kohlensäure, Harnstoff u harnstoff (Lantanursäure). Letztere wur salz isolirt. Dieses, (C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>N<sup>2</sup>O<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Ba, ist in Wasse lich; die Lösung liefert beim Verdunsten einen zäh Alkohol wird es in Flocken gefällt.

**Guanin** ist nach M. Nencki <sup>11)</sup> Guanid <sup>12)</sup>, (CH<sup>2</sup>·C(NH)<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>), in dem ein Wasserstoff du

1) Berl. Ber. 9, 378.

2) Berl. Ber. 9, 374.

3) Grimaux, Jahresb. f. r. Ch. 1874, 250.

4) Henry, Berl. Ber. 4, 644.

5) Mentschutkin, Jahresber. f. r. Ch. 1874, 292.

6) Ann. Ch. 182, 75. Anm. Vgl. Jah-

resb. f. r. Ch. 1

7) Berl. Ber. 9, 69

8) Bull. soc. chim. rend. 88, 62.

9) Berl. Ber. 9, 71

10) Berl. Ber. 9,

11) Berl. Ber. 9, 5

12) vgl. Guanamin



# Reihe der aromatischen V

## Kohlenwasserstoffe I

### Benzolderivate

#### Nomenclatur.

Das Verfahren der durchgreifenden (Verbindungen beschreibt G. Ruoff<sup>1)</sup>. Die Versuche sind bei den betreffenden Substanzung unterworfen wurden, erwähnt.

F. Goppelsroeder hat seine Untersuchungen über die Einwirkung des galvanischen Stromes auf organische Verbindungen in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben in dieser Abhandlung die Elektrolyse von Anilinsalzen (Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat) in wässriger Lösung (kalt, warm, neutral, sauer), von Gemischen von Anilin- und Toluidin, von Anilinsalzen bei Gegenwart von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$  und  $\text{KCl}$ , von Methylanilinsalzen, von Diphenylamin, von Anilinchlorhydrat, des Phenols, der Naphthalenchinone.

Nomenclatur isomerer Benzolderivate. In der Verbindung gleichzeitig die Namen der Substituenten. In manchen Fällen die Präfixe, nicht aus, da es 2 Ortho- und 2 Metastellen gibt. Heimer<sup>4)</sup> schlägt daher vor, die an der Ortho- (zusammengezogen aus  $\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$  und  $\mu\epsilon\tau\alpha$ ), 5 mit Allometa ( $\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$  und

1) Berl. Ber. 9, 1484. farb.  
 2) Compt. rend. 82, 331; 1199; 1392; 3) Bull. de M.  
 Monit. scient. [3], 6, 363; Dingl. chem. pol. J. 221, 75; vgl. auch Jahresb. du 1  
 f. r. Ch. 1875, 230 und Art. Anilin- 4) Berl.



51° schmelzenden, bei 246° (Thermometer in Dampf) siedend. Leicht in  $C^6H^6$ ,  $CS^2$  und Ligroin löslich. keine Spur Chloranil, sondern Tetrachl  $C^6HCl^4NO^2$ , in Nadeln anschliessend, bei 20 bis 30° in  $C^6H^6$ ,  $CS^2$  und heissem Wasser leicht löslich.

Dichlornitroanilin, Schmp. 171°, aus langen Nadeln krystallisirend, wird durch Erhitzen in Nitrobenzol, Schmp. 58° mit alkoholischem Aether löslich.

Eine etwas detaillirtere Beschreibung der Versuche von A. Rilliet<sup>1)</sup>, als die bereits im vorigen Capitel rücksichtigte über die Constitution des Benzols, ist die der Einwirkung von Brom auf 1,4 Nitrobenzol, 1,2 Nitrobrombenzol und 1,4 Phenylbromid. Versuche wurden angestellt um 1,2 Dibrombenzol zu bereiten. Die Reactionen verlaufen weder bei niedrigerer Temperatur, doch konnte in den beiden ersten Fällen mit Sicherheit 1,2 Dibrombenzol nachgewiesen werden.

Perbrombenzol,  $C^6Br^6$ , hat Emil Gessner<sup>2)</sup> erhalten. Es entsteht beim Erhitzen von Perbrommethan auf gegen 300° oder beim energischen Bromiren des Hexyljodids (aus dem es sich mässig in siedendem Benzol, Toluol, leichter in Chloroform und Terpentinöl, dagegen schwieriger in kochendem Benzol und Chloroform und krystallisirt aus allen Lösungen aus Chloroform in langen, glänzenden Nadeln, die nicht schmelzen; es sublimirt leicht in federbartartiger Form oft zolllangen Nadeln.

Nitrobenzol schlägt E. Jacquemin<sup>3)</sup> vor, in die durch Erhitzen nachzuweisen, dass man die betreffende Substanz unter Schwefelsäure destillirt, die das Anilin zu Nitrobenzol aus dem Destillat mit Aether abdestillirt. Von Benzoealdehyd wird es mit sauren schwefligem Gas getrennt. Die Umwandlung in Anilin mit seinen charakteristischen Farbenreactionen bringen die Bestätigung der Identität des Nitrobenzols. Als bequeme und neue Reductionsmittel des Nitrobenzols empfiehlt J. das Erhitzen mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron, wobei unter Bildung von Anilin übergeht, sowie die Behandlung mit Sn

1) Arch. sc. ph. nat. 55, 263.

223 d. B.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 233, 366.

5) Arch. Pharm.

3) Berl. Ber. 9, 1506.

Ch. 15, 467.

4) Berl. Ber. 9, 1506, Anm. u. p. 105;

Jahresbericht d. r. Chemie. IV. 1876.





lischen Lösung des Rohproductes bilden sich nach dem zunächst abgeschiedenen Oele nadelförmige Krystallanhängenden Oele befreit, nach mehrmaligem Wiederoperation in dicke, bei  $36,3^{\circ}$  schmelzende, monoklin vollkommener Spaltbarkeit nach OP übergehen. schmolzenen 3 festen Modificationen bilden sich die beim Eintragen eines  $\alpha$ -Krystalls.

$\beta$ -Modification: Nach vollständigem Schmelzen Menge der  $\alpha$ -Modification durch Eintauchen in Wasser  $40^{\circ}$ , bilden sich beim Erkalten lange, concentrisch gewachsene monokline Prismen ohne nachweisbare Spaltbarkeit. chlornitrobenzol schmilzt bei  $37,1^{\circ}$ .

$\gamma$ -Modification: Die bei  $36,3^{\circ}$  schmelzenden monoklinen werden opak, verlieren ihre Spaltbarkeit und schmelzen bei  $38,8^{\circ}$ . Die durch Einlegen eines  $\gamma$ -Krystalls in die ätherische Lösung von Nitro-m-chlornitrobenzol erhaltenen Krystalle gehören dem rhombischen System an.

Eine flüssige Modification scheint auch zu existiren. blieb die geschmolzene und äusserst langsam abgekühlte Portion der Hauptmenge nach flüssig, selbst nach 6 Wochen.

Nitro-m-chlornitrobenzol liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (Chlornitrophenol<sup>1)</sup>). Mit Anilin Nitro-m-chlornitrobenzol Chlornitrodiphenylamin, HCl und Sn wandeln das Nitro-m-chlornitrobenzol in Chlornitrodiphenylendiamin,  $C^6H^3Cl(NH^2)^2$ , (wahrscheinlich  $NH^2(4)$ ), einen aus Wasser in rautenförmigen, kleinen Blättchen krystallisirenden Körper. Schmp.  $72^{\circ}$ . Löslich in Wasser und Aether. Gibt mit Metallsalzen Niederschläge, die mit Wasser sofort lösen. Die Lösung des salzsauren Salzes mit Wasser gibt ein chlorid eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit und einen dunkelbraunrothen Niederschlag. Dieses Chlorphenylendiamin ist identisch mit dem von Beilstein und Kurbatow durch Reduction des Chlornitroanilins aus p-Nitrobenzol erhaltenen Phenylendiamin. Behandelt man Nitro-m-chlornitrobenzol in absolutem Alkohol mit Wasser, so entsteht ein Chlornitroanilin, Schmp.  $123,5^{\circ}$ :  $2NH^2 = C^6H^3ClNO^2NH^2 + NO^2NH^4$ , das identisch ist mit dem von W. Körner<sup>3)</sup> und Beilstein und Kurbatow<sup>4)</sup> durch Reduction des dichlorbenzol erhaltenen Chlornitranilins.

$\alpha$ -Dinitrochlorbenzol bildet bei seiner

1) Siehe bei Chlornitrophenol.

2) Siehe bei Chlornitrodiphenylamin.

3) Jahresb. f. r. Ch.

4) Ann. Ch. 182, 104.



alkoholische Lösung auf die Haut gebracht verursacht Jucken, Entzündung und nachheriges Abschälen der Haut. 8-stündiges Erhitzen des  $\beta$ -Dinitrodibrombenzols mit alkoh.  $\text{NH}^3$  bei  $100^\circ$  lieferte ein bei  $160^\circ$  schmelzendes, in orangerothern Schuppen krystallisirendes  $\beta$ -Dinitro-p-bromanilin. Mit Anilin liefert  $\beta$ -Dinitrodibrombenzol eine rothe Lösung, die nach dem Erwärmen und nachherigem Erkalten roth-orangefarbige, haarige Nadeln, bei  $120^\circ$  schmelzend absetzt. Das gebildete  $\beta$ -Dinitro-p-bromanilidobenzol löst sich in heissem Alkohol und Eisessig und liefert beim Nitriren  $\beta$ -Dinitro-p-bromnitroanilidobenzol,

$\text{C}^6\text{H}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}^2 \\ \text{NO}^2 \\ \text{NH-C}^6\text{H}^4\text{NO}^2 \\ \text{Br} \end{array} \right.$ , kleine braungelbe Schuppen, die bei  $157,5^\circ$  schmelzen.

Azobenzol entsteht nach R. Anschütz und G. Schulz <sup>1)</sup> bei stägiger Einwirkung von überschüssigem Natrium auf die ätherische Lösung von octaëdrischem Bromanilin. Benzidin, das bei dieser Reaction nach C. Glaser <sup>2)</sup> entstehen soll, konnte nicht gefunden werden. Azobenzol mit  $\text{SbCl}^3$  lieferte nach Bogdanoff <sup>3)</sup> eine fast schwarze, amorphe Substanz von muscheligen Bruch und Metallglanz, in heissem Wasser, leichter in Alkohol mit dunkelrother Farbe löslich. Das erwartete Azophenylene wurde bei der Reaction nicht erhalten. Bei durchgreifender Chlorirung (pag. 105; 223) liefert es Perchlorbenzol,  $\text{HCl} + \text{N}^2$  (G. Ruoff <sup>4)</sup>), bei energischer Bromirung Perbrombenzol,  $\text{HBr} + \text{N}^2$  (E. Gessner <sup>5)</sup>).

Dinitroamidoazobenzol,  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)_2\text{-N}^2\text{-C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)(\text{NH}^2)$ , ist höchst wahrscheinlich der gelbe Niederschlag, der sich bildet, wenn man die verdünnte Lösung von m-Nitranilin in 2 Aequiv. Salpetersäure mit verdünnter Kaliumnitritlösung versetzt. Der gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, bildet ein zartes, leichtes, sehr electrisches Pulver, das in Alkohol sehr schwer löslich, von Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. gar nicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei  $175$  bis  $176^\circ$ , gleichzeitig findet Zersetzung statt. F. Hallmann <sup>6)</sup> nimmt an, dass sich zunächst Dinitrodiazoamidobenzol gebildet hat, das sich bei Gegenwart von überschüssigem Nitranilin isomerisirt.

Gemischte Azoverbindungen empfiehlt es sich nach V. Meyer <sup>7)</sup>

1) Berl. Ber. 9, 1398.

2) Zeitschr. f. Ch. 1866, 310.

3) Berl. Ber. 9, 1598.

4) Berl. Ber. 9, 1492.

5) Berl. Ber. 9, 1509.

6) Berl. Ber. 9, 389.

7) Berl. Ber. 9, 385; vgl. Jahresh. f. r. Ch. 1875, 237.



Gabriel <sup>1)</sup> beim längeren Erhitzen von 13 Th benzol mit 50 Thln. Alkohol (ca. 90 Proc.) am Rückflusskühler. Bildet breite, hellgelbe 111 bis 111,5°, löslich in kaltem, besser in Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol;  $C^6H^6$  und warmem Nitrobenzol. Auf Platinblech es sich ohne Kohleabscheidung. Mit concentrirter eine tiefgelbe, beim Erhitzen blutrothe Lösung; alkoholischem Schwefelammonium unter Ersatz entsteht Hydrazobrombenzol (meta),  $C^{12}$  sem, verdünntem Alkohol in weissen, gewöhnlich gefärbten, kurzen, dicken Prismen oder in feineinigen Nadeln krystallisirend. Schmp. 107° löslich in Aether, heissem Alkohol,  $CS^2$ ,  $C^6H^6$ ,  $C^6$  centrirt  $SO^4H^2$  eine gelbe Lösung und verflücht abscheidung beim Erhitzen auf Platinblech. (meta) entsteht aus der vorigen Verbindung d wässrigem oder alkoholischem  $Fe^2Cl^6$ . Schmp. 111° löslich selbst in heissem Alkohol, leicht löslich in  $(C^2H^5)^2O$ , stellt es haarfeine, verfilzte oder glatte Endfläche dar. Durch langes Kochen mit  $CS^2$  das Hydrazobrombenzol in das Dibrombenzol (meta) über.

Azoxyjodbenzol (meta),  $(C^6H^4J)^2N^2O$ , entsteht von 10 Thln. m-Jodnitrobenzol mit 8 Thln. Alkohol. Es bildet platte, gelbe Nadeln, löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig,  $C^6H^6$ ,  $C^6H^5NO^2$ . Mit alkoholischem Schwefelammonium Hydrazojodbenzol (meta) erhalten. Schmp. 145° löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Thierkohle geht es in Azojodbenzol über; rothe Nadeln mit schiefer Endfläche, in Alkohol und übrigen Lösungsmitteln wie  $C^6H^6$ , Eisessig,  $CS^2$  in der Wärme leicht löslich. Schmp. 150°.

Azoxyjodbenzol (para),  $(C^6H^4J)^2N^2O$ , entsteht beim Erhitzen von 10 Thln. p-Jodnitrobenzol mit Aetzkali und 100 Thln. Alkohol erhalten in hexagonalen Schuppen. Schmp. 199 bis 199,5°. Fast unlöslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in  $CS^2$ ,  $C^6H^6$  und warmem  $C^6H^5NO^2$ . Mit alkoholischem Ammonium 1 Stunde bei 100° im geschlossenen

1) Berl. Ber. 9, 1405.



Wasser an. Unterchlorigsaures Natrium gleichzeitig Phenol und Anilin enthalten, den blauen Körper nannte J. Erythring beobachtet J.<sup>1)</sup>, dass reines Anilin Lösung mit unterchlorigsaurem Natrium violette Färbung zeigt wie in wässriger Lösung durch Grün in bleibendes Blaugrün übergeht moniumlösung ruft die Rhodeinreaction hervor übergeht, während Erythrophensäure sofort

Anilin nachzuweisen empfiehlt Sid Farbenreactionen: 1. Kocht man Anilin Chlorsäurelösung, so geht die Farbe in rothgelb über. Naphtylamin wird eine blauschwarze, in hellgelb über. 2. Anilinlösung mit einem Ueberschuss kalium erhitzt, ändert die Farbe seiner Lösung in grünen und nach längerem Erhitzen wird ein schlag gefällt, während Naphtylamin rothen Harzes eine gelbgrüne Lösung liefert. 3. 1 procentiger Osmiumsäure erhitzt, lässt flockigen Niederschlag ausfallen, während im anderen Falle eine purpurrothe Lösung ergibt. Erhitzen ein brauner Niederschlag abscheidet.

Anilin liefert bei durchgreifender Perchlorbenzol, HCl und N<sup>2</sup>. Die gleiche Reaction mit phenylamin, während Triphenylamin chlor triphenylamin. (C<sup>6</sup>Cl<sup>5</sup>)<sup>3</sup>N, erweist, kurze, schwere, bei 270° noch nicht schmelzende Mischung von Benzol und Alkohol Nadeln. (G. Ruoff<sup>3</sup>.)

Chlorwasserstoffsäures Anilins mit stoffsäurem flüssigem Toluidin reagiren so auf einander, als hätte man die Chlorhydrate gemengt angewandt. Die complicirte Reaction wird noch durch die Gegenwart des p-Toluidins getrübt. Ch. Giannini haben aus dem Reactionsproduct folgende

1. Diphenylamin 55° Schmp.
2. Phenyl-p-cresylamin 87 bis 88° Schmp

1) Compt. rend. 88, 448.

2) Ch. News. 88, 90.

3) Ber

4) Bul





Blättchen, aus Benzol in flachen Nadeln kr  
schmilzt. (Aug. Laubenheimer <sup>1)</sup>.)

Tetrabromdiphenylamin vom  
durch Bromiren des Nitrodiphenylam  
Witt <sup>2)</sup>.)

### Nitrosoacetanilid (Phenylacetylnitrosar

Otto Fischer <sup>3)</sup>, indem er auf eine gu  
Acetanilid in Eisessig einen Strom salpetrig  
bis die Lösung durch überschüssige salpetri  
war und dann die Lösung in Wasser goss  
färbte Niederschlag ist ungemein zersetzlich  
darstellung mehrere Male in kaltem Eisessig  
ab und trocknet im Vacuum. Das Nitro  
40 bis 41°, bei 46° ist es bereits völlig zer  
mittel wird es in Acetanilid zurückverwande  
Wasser verharzt es. Es ist löslich in Alko  
wird beim raschen Verdunsten des Aethers  
F. glaubte durch die Darstellung des Nitr  
zeigt zu haben, dass Nitroderivate mit sal  
secundären Aminen geliefert werden, bei den  
nicht mehr präponderirt. W. Heintz <sup>4)</sup> eri  
sicht an die von ihm 1866 dargestellte  
und die 1873 dargestellte Nitrosodidenlact  
Repräsentanten solcher Nitrosoderivate.

**o-Chloranilin.** (F. Beilstein und A  
m-Chloracetanilid, Schmp. 72,5°,  
derivate, die sich durch Destillation mit  
lassen: 1) o-Nitro-m-chloranilin en  
von Nitro-m-dichlorbenzol mit alko  
mit Wasserdampf flüchtig, Schmp. 124 bis  
zende Nadeln. Geht mit salpetriger Säu  
über, also  $\text{NH}^2(1)\text{Cl}(3)\text{NO}^2(6)$ . o-Nitro  
Schmp. 115°. 2) p-Nitro-m-chloranil  
Schmp. 156 bis 157° mit Wasserdampf ni  
salpetriger Säure und Alkohol in

o-Chlornitrobenzol über, das r  
seither annahm, sondern bei 32,5° schmilzt.

o-Chlor-p-nitranilin, ( $\text{NH}^2(1)\text{Cl}$   
o-dichlorbenzol durch Erhitzen mit

1) Berl. Ber. 9, 771.

2) Monit. scient. [3], 6, 269.

3) Berl. Ber. 9, 463.

4) Berl. 1

5) Berl. 1

1875,



umkrystallisiren. Schmp. über 360°, sublimirbar  
mann und Conen <sup>1)</sup>)).

**p-Phenylendiamin** mit salzsau rem P) einige Stunden auf 190 bis 200° erhitzt, liefert e salzsau rem Anilin einen violetten Farbstoff.

**Schwefelhaltige Farbstoffe** (durch Einführu in aromatische Diamine) beschreibt Ch. Lauth <sup>2)</sup>)

**Phenylendiamin** (aus Nitroacetanilid) i 150 bis 180° erhitzt, liefert eine schwefelhaltige B Oxydation ein prachtvoll violetter Farbstoff entste stanz wird durch Auflösen von salzsau rem Pheny grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser und Zusatz erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt bildet der Fe gekrümmte und verworrene Nadeln von dunkelgr Farbe. Er ist löslich in Wasser, gibt mit Natu Niederschlag wahrscheinlich der Basis, wird durc entfärbt und durch Oxydationsmittel zerstört. Er ein in Wasser unlösliches Blan, mit Aldehyd unc Farbstoffe.

**Cresylendiamin** (aus nitrirtem o-Acettolh diesen Bedingungen ein mehr rothes Violett.

**Cresylendiamin** (dem p-Toluidin entsp violettes Roth.

Bei der Einwirkung von Ferrocyankalium saures Diazobenzol (beide Körper in kalter scheidet sich eine gelbe Masse ab, aus der durch Alkohol, als Hauptproduct der Reaction, in gelt

Verbindung,  $C^{18}H^{14}N^2$  oder  $\begin{matrix} C^6H^5-N \\ | \\ C^6H^5-N \end{matrix} \bigg) C^6H^4$  erhalten .

holischen Mutterlauge blieb Azobenzol, das durc Wasserdämpfen von einem brannrothen, neutral wurde. (Peter Griess <sup>4)</sup>.)

**Amidoazophenylen**,  $C^6H^5N^2$ , bildet sich nac bei Behandlung von Phenylendiamin (Schmp. 99°) stallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Tolu zenden Nadeln vom Schmp. 98,5°, die an der Luft chlorid beständig sind.

1) Berl. Ber. 9, 1668.

2) Berl. Ber. 9, 835.

3) Compt. rend. 82, 1441.

scient. [3], 6,

4) Berl. Ber. 9, 1

5) Berl. Ber. 9, 1



$C^6H^5N^2H^2C^6H^5(NO^2)^2$  wird momentan gebildet von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin.

**p-Tolylhydrazin**,  $C^7H^7N^2H^3$ , wie Phenylhydrazin. Bildet aus Aether umkrystallisirt weisse Blätter und Sdp. 240 bis 244°. Nach denselben Reactionen wurden  $C^7H^7N-NO-NH^2$ ,  $C^7H^7NNN$  gewonnen. (E. Fischer <sup>1)</sup>).

**Diphenylhydrazin**,  $(C^6H^5)^2N^2H^2$ , isomer erhielt E. Fischer <sup>2)</sup> durch Reduction von Diphenylamin in der fünffachen Menge Alkohol mit stäub unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen filtrirte Probe auf Zusatz von concentrirter HCl wird. Das salzsaure Salz ist in concentrirter Lösung das salpetersaure und schwefelsaure Salz krystallisch schwach saurer Lösung in feinen, weissen Nadeln, die sich an der Luft rasch blau. Die freie Base ist ein öliches Oel, das selbst in einer Kältemischung nicht in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und gegen oxydirende Agentien von grösserer Beständigkeit. Von conc.  $SO^4H^2$  wird sie beim gelinden Erwärmen gelöst ohne wesentliche Veränderung. Die Lagerung zu Benzidin durch Mineralsäuren wurde bei der trockenen Destillation zerfällt sie theilweise in Ammoniak.

**Monobenzoyldiphenylhydrazin**, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Lösung der Base erhalten. Benzylendiphenylhydrazin  $(C^6H^5)^2N^2-CH-C^6H^5$ , entsteht unter Wasserabzug aus Benzaldehyd mit Diphenylamin. Behandeln einer verdünnten, kaltgehaltenen, salzsauren Lösung mit  $NO^2K$  entsteht unter  $N^2O$ -Entwicklung Diphenylamin:



Als intermediäres Product dieser Reaction erhält man Diphenylamin, sowohl wegen der Analogie dieser Reaction mit der von Hydroxylamin gegen  $NO^2H$ , als auch wegen anderer Oxydationsmittel gelingt. Bis jetzt konnte die Bildung des Diphenylamins nicht experimentell nachgewiesen werden.

1) Berl. Ber. 9, 890.

2) Berl. Ber.



setzung einer Dibromamidossulfobenzolsäure Tri- und Tetrabrombenzolsulfosäure entsprechend erklärlich ist. Wiederholungen dieser Versuche lieferten immer die blaue Säure, aber es gelang nie mehr, eine reine

**m-Chlorsulfobenzolsäure** von Kieselinsky

**p-Chlorsulfobenzolsäure** von Goslich  
Schmelzpunkt des Chlorides wird zu  $53^{\circ}$  angegeben.

**Brombenzolsulfosäuren.** **p-Brombenz**  
(Goslich<sup>3)</sup>.)

**o-Bromsulfobenzolsäure**, von Lim  
Berndsen<sup>4)</sup> nur flüchtig untersucht, studierte  
näher. Das Chlorid ist nicht ölförmig, sondern schmelzt  
zum Amid bei  $186^{\circ}$ . Mit Bromwasser wurden aus  
2 Dibromsulfobenzolsäuren (Chlorid Schmp.  $192^{\circ}$  und Chlorid Schmp.  $97$  bis  $98^{\circ}$ , Amid Schmp.  $242^{\circ}$ ) sowie 2 weniger genau untersuchte Tribromsulfobenzolsäuren

**Tribromsulfobenzolsäure**, aus Tribrombenz  
Schwefelsäure, liefert nach H. Limpricht und  
Chlorür vom Schmp.  $62$  bis  $63^{\circ}$ , ein Amid,  
schwärzt, ohne zu schmelzen. Nitrodisulfobenzol  
**m-Disulfobenzolsäure** mit Salpeterschwefelsäure  
 $96^{\circ}$ , Amid Schmp.  $242^{\circ}$ ) Amidodisulfobenzol  
( $\text{SO}^3\text{H}$ )<sub>2</sub>,  $3\text{H}^2\text{O}$ , (Disulfanilsäure) ( $\text{SO}^3\text{H}$ )<sub>2</sub>,  
aus Sulfanilsäure von Drebes und Limpricht  
Sulfuriren der m-Amidosulfobenzolsäure wurde  
m-Dodisulfobenzolsäure erhalten, aus der durch  
Diazoverbindung mit absolutem Alkohol die o-  
Amidosulfobenzolsäure (Chlorür Schmp.  $105^{\circ}$ , Amid Schmp.  $283^{\circ}$ ) erhalten  
wurde. Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure  
konnte Limpricht<sup>5)</sup> nur sehr geringe Mengen o-  
Amidosulfobenzolsäure erhalten. In grösserer Menge entsteht  
p-Amidosulfobenzolsäure (Chlorür Schmp.  $97^{\circ}$ , Amid Schmp.  $242^{\circ}$ )  
Handeln von Nitrobenzolsulfosäure mit conc. Schwefelsäure.

**o-Amidosulfobenzolsäure** bereits früher<sup>6)</sup> von  
und A. Berndsen beschrieben, ist neuerdings von

1) Ann. Ch. 180, 108. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 255.

2) Ann. Ch. 180, 107. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 255; 256.

3) Ann. Ch. 180, 93. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 256.

4) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 259.

Jahresbericht d. r. Chemie. IV. 1876.

5) Ann. Ch. 181, 108.

6) Berl. Ber. 9, 10.

7) Berl. Ber. 9, 10.

8) Berl. Ber. 9, 10.

9) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 256.

10) Ann. Ch. 181, 108.





sich vorzugsweise aus concentrirteren, letzteren ab.

m-Benzoldisulfosäure von Barth

m-Dichlorbenzolsulfosäure (F. Beibow<sup>2)</sup>).

**Benzoldisulfosäure.** Dass bei Einwirkung Benzolsulfosäure zwei isomere Benzoldisulfosäuren Barth<sup>3)</sup> beobachtet. G. Körner und G. M. dass auch aus Benzol und überschüssiger, ein Gemisch von m- und p-Benzoldisulfosäure nennen G. K. und G. M.  $\alpha$ -Säure und die  $\beta$ -Säure liefert Isophthalsäure und Resorcin, letztere drochinon<sup>5)</sup>. Die Verff. beschreiben folgende Säuren.

$\alpha$ -Säure. Kaliumsalz, Prismen; Bariumsalz + 2H<sup>2</sup>O, Prismen; Natriumsalz + 4H<sup>2</sup>O, Nadeln; Dicyanbenzol, Schmp. 156°; Dichlorbenzol, Schmp. 63°; Diamid, Nadeln, Schmp. 229°; Diäthylamin (Sn + HCl), Nadeln, Schmp. 27,1°, Sdp. 245°.

$\beta$ -Säure. K-salz + H<sup>2</sup>O, Blätter; Bariumsalz + H<sup>2</sup>O, warzenförmig vereinigte Körner; Natriumsalz, Schmp. 222°; Dichlorür, Nadeln, Schmp. 131°; Dinitrobenzol, Schmp. 88°; Dithiophenol, sechseckig.

Die  $\alpha$ -Säure entsteht in der grösseren Menge, die  $\beta$ -Säure gibt oberhalb 200° mit KOH geschmolzen.

$\beta$ -Dibromamidobenzolsulfosäure (aus Dibrombenzol-, Nitrodibrombenzol- und Nitrodibrombenzolsulfosäure mit Seleniden von Lenz<sup>6)</sup> beschrieben.

**Nitro-m-bromsulfobenzolsäure**, (SO<sub>3</sub>H) Berendsen<sup>7)</sup> aus m-Bromsulfobenzoat erhalten, wurde von Alfred Thomas Chlorür Schmp. 83°, Amid Schmp. 169°; Nitro-m-bromsulfobenzolsäure aus der Nitro-

1) Wien. Ber. 72, (II), 397. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 258. phala des F

2) Ann. Ch. 182, 97. Jahresb. f. r. Ch. (Jahre

3) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 391. 1874,

4) Gaz. ch. it. 6, 133. Berl. Ber. 9, 583. 6) Ann. 1

5) Siehe hierüber die Angaben Fittig's, der behauptet hatte, es gäbe 1875,

eine Benzoldisulfosäure, welche einerseits Resorcin, andererseits Tere- 7) Jahres

8) Berl.



Anilinroth tragen 3 Basen bei: Anilin-, o- und p-Toluidin. Von den dreien kann nur o-Toluidin für sich oxydirt ein Roth liefern und zwar dasselbe, das aus einem Gemenge von Anilin und o-Toluidin entsteht; unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln wird folglich o-Toluidin theilweise in Anilin umgewandelt. Die Reductionsresultate werden aus der kleinen Tabelle ersichtlich.

II. Rosanilin aus o-Toluidin  
 III. » » Anilin und o-Toluidin

} von R.  $\beta$ -Rosanilin genannt:  

$$\text{N}^3\text{H}^3\text{C}^6\text{H}^4 = 2(\text{C}^7\text{H}^6)\text{H}^2\text{O}.$$

### Zusammensetzung der durch HJ regenerirten Basenmischung.

	I.	II.	III.	IV.
Anilin	25	24	32	28
o-Toluidin	—	73	64	34
p-Toluidin	75	3	4	38.

1) Ann. chim. phys. [5], 8, 176. Compt. rend. 82, 415. 3) Compt. rend. 83, 70. Bull. soc. chim. 26, 68.

2) Compt. rend. 82, 261.



ergaben, dass bei der Electrolyse der Anilinsalze Säuren (z. B. Weinsäure) kein Anilinschwarz sich das Schwarz aus salpetersaurem und essigdem aus phosphorsaurem, arsensaurem, salzsaurem gewonnenen durch die Reaction mit Schwefelsäure Schwefelsäure löst sich nämlich das Schwarz der Salze mit violettrother Farbe um auf Zusatz von Flocken wieder auszufallen (dadurch auch verschieden). Die Bildung von Anilinschwarz erfolgt höchst sorgfältig von jeder Spur eines Metalle als Electroden, also wird sie nicht durch die der Electroden bedingt. Empfehlenswerth zur Anilinschwarz auf electrolytischem Wege, ist nur das schwefelsaure Anilin, indem das phosphorsaure fast keine Ausbeute liefern. Goppelsroeder treten von Anilinschwarz bei der Electrolyse von schreibt die Trennungsmethode desselben von gleich in gewöhnlichen Lösungsmitteln löslichen Farbstoffen über die verschiedenen Eigenschaften des Körpers, sowie das Verhalten von electrolytisch schwarz gegen Anilin, Methyldiphenylamin, Anilin, Nitrobenzol sei verwiesen. Aus seinen Analysen das salzsaure electrolytische Anilinschwarz die Formel

Die weiteren Abhandlungen über Anilinschwarz mit den durch Oxydationsmittel aus Anilinsalzen ducten. Von den Beobachtungen von Witz<sup>2)</sup> erweise der Vanadinsalze bei der Bildung von Anilinschwarz eine hier eine Stelle finden, dass nämlich aus Vanadinsalz relativ sehr grosse Mengen von Anilin umzuwandeln vermögen. Nietzki<sup>3)</sup> stellte Erhitzen eines Gemenges von 20 Gr. Kaliumchlorid sulfat, 16 Gr. Chlorammonium mit 40 Gr. salzsaurem Anilin auf 150 bis 160° nach der Vorschrift von A. Müllers Analysen führen ihn für das salzsaure Anilinschwarz  $C^{18}H^{16}N^3 \cdot HCl$ . Durch Erhitzen von essigsäurem Anilin auf 150 bis 160° wurde von N. ein blaues Anilinschwarz erhalten dessen Analysen resp. die seiner Salze, die W

1) Compt. rend. 82, 381; 1892. Monit. scient. [3] 6, 363. Dingl. pol. J. 221, 75. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 280. 2) Compt. rend. 82, 381; 1892. Monit. scient. [3] 6, 363. Dingl. pol. J. 221, 75. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 280. 3) Berl. Ber. 9 J. 221, 72. 4) Dingl. pol.



## Phenole.

men aromatische Oxy Säuren, sowie überhaupt welche durch Eintritt irgend welcher Atomgr einer Säure erhalten haben. Phenol wurde einigen Fällen von Bauchfellentzündung darc nachgewiesen. Die erhebliche Menge der un schen Verhältnissen im Harn des Menschen s bildenden Substanz fällt stets zusammen mit ho Die Löslichkeit von Phenol in Wasser un Phenol nimmt gegen 80° schnell zu und bei 8 keiten in jedem Verhältniss mischbar. (W. A

Phenol bestimmte W. F. Koppescha mit Benutzung des von Landolt <sup>4)</sup> als Rea verwandte Körper empfohlenen Broms nach 1. Phenol wird durch überschüssiges Bromwas Gemenge von Bromnatrium und Natriumbrom Tribromphenol verwandelt, jedesmal wird d mit Jodkalium und Natriumhyposulfitlösung er Details der Ausführung sei auf die Abhandlung

Zum qualitativen Nachweis von Phenol e min <sup>5)</sup> als die weitaus empfindlichste Reacti zu prüfenden neutralen Flüssigkeit mit einem unterchlorigsaurem Natron, wodurch eine bla veranlasst durch Erythrophensäurebildung (s. 2

Phenol und  $\text{SbCl}^5$  siehe pag. 107.

G. Ruoff <sup>6)</sup> hat folgende Phenole der Chlorirung (pag. 105; 223) unterworfen und mern bezeichneten Producte nachgewiesen, Phe phenol (Perchlorbenzol,  $\text{CO}^2$ , Perchlormethan Kresol (Perchlorbenzol und Perchlormethan); benzol, Perchlormethan, Perchloräthan, Perchlo Resorcin (Perchlorbenzol); Pyrogallussä Perchloräthan und  $\text{CO}^2$ ); Anisol (Perchlor methan); Phenetol (Perchlorbenzol und Perc lieferte Perchlorbenzol, Perchlormethan und ( hat Phenol,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$ , der energischen Bromin als Producte nachgewiesen Perbrombenzol und

1) Berl. Ber. 9, 1595.

2) Berl. Ber. 9, 1810.

3) Z. anal. Ch. 15, 233. Dingl. pol. J. 221, 486.

4) Berl. Ber. 4, 770.

5) Arch. Pha

Ch. 15, 36

6) Berl. Ber.

7) Berl. Ber.





Alkoholen der Fettreihe erhaltenen Aethern <sup>1)</sup> wirkli säureäther oder Aether von Sulfosäuren sind, kann Untersuchung des von dem Schwefelsäurephenoläther und Kaliumsalzes der empirischen Formel,  $C^6H^5SO^4K$ , entschl. Beim Abdampfen der äquivalenten Mengen von Kaliumsalz haltenden Lösung krystallisirten weisse Nadeln des  $C^6H^4\begin{smallmatrix} OK \\ SO^2OK \end{smallmatrix}$  aus, welche sich als vollständig identisch durch gleiche Behandlung aus dem Kaliumsalz der Säure entstehenden Salz erwiesen. Als Zersetzungsproducte Phenol und Sulfuryloxychlorid erhaltenen Verbindung p-Phenolsulfosäure auf. Wird angenommen, dass hier Substitution der beschriebenen Verbindungen festgestellt ein Beweis für die verschiedene Natur der Alkohole und der Hydroxylverbindungen der aromatischen Radikale, da die aus jenen durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid erhaltenen Aether wahre Schwefelsäureäther, die aus dem Sulfosäureäther sind.

**o-Chlorphenol** hat E. Nölting <sup>2)</sup> neuerdings mit Kali behandelt und übereinstimmend mit Faust und Brenzcatechin eine gewisse mit der Dauer des Siedens zunehmende Menge Resorcin gefunden. Einmal gebildetes Resorcin wurde durch Schmelzen mit KOH nicht in Brenzcatechin überführt.

Trichlorphenol liefert nach H. E. Armstrong <sup>3)</sup> beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von saurem Kalium auf über 170° ein Gemisch von Chlorphenol, Chloräthylphenol und Dichlorphenolsulfosäure. Erstere gibt beim Erhitzen mit Kaliumnatriumchlorid Chlorphenolnatrium, nächst Chlornitrophenolsulfosäure und dann Chlornitrophenol (Schmp. 80,5°), letztere sogleich Dichlornitrophenol (Schmp. 105°). Die NO<sup>2</sup>-Gruppen in den beiden letzten Verbindungen stehen in der Orthostellung. H. E. A. und G. H. A. sind aufmerksam, dass im Trichlorphenol die in O-Stellung befindlichen Chloratome zuerst ausgetauscht werden. Für das Trichlorphenol würde sich aus diesen Thatsachen die Constitution OH-Cl-Cl-Cl ergeben.

Tribromphenol lieferte H. E. Armstrong und C. Armstrong beim Erhitzen mit Lösung von Kaliumsulfid auf über 170° ein Sulfosalz und sonst keine definirbaren Producte. Aus dem Sulfosalz von K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> könnte auf eine Reduction des Tribromphenols geschlossen werden.

1) Vgl. S. 248.  
2) Tagl. 1876, 87.

3) Ch. Soc. J. 1876, 1, 103.  
4) Ch. Soc. J. 1876, 1, 103.



Phtalsäure-Anhydrid im Verhältniss ihrer Molekulargewand einige Zeit lang auf  $220^{\circ}$  erhitzt und die gebildete dann mit kochendem Alkohol extrahirt, so erhält man eine Lösung Prismen vom Schmp.  $220^{\circ}$ , welche das Oxyphthalimid,  $\text{OH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{N}=\text{(CO)}^2=\text{C}^6\text{H}^4$ , darstellen. Beim Erhitzen mit kohlensauen Alkalien, mit kaustischen Alkalien in der Auflösung statt. Es bilden sich Salze, von denen das Natriumsalz aus Alkohol krystallisirt, schöne Nadeln bildet. Das Natriumsalz hat die Formel  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{NaNO}^4$ . Die entsprechende Säure wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure abgeschieden und bildet aus Alkohol krystallisirt, Prismen vom Schmp.  $223^{\circ}$  und der Formel  $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{NO}^4$ . Diess ist die Oxyphthalanilsäure,  $\text{OH}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}$ . p-Amidophenol gibt mit Essigsäure-Anhydrid oder Benzoylchlorid derselben Weise behandelt wie beim o-Amidophenol keine solche Condensationen, sondern es entsteht ein o-Amidophenol, Blätter, Schmp.  $150$  bis  $151^{\circ}$  und ein p-Amidophenol, Schmp.  $231^{\circ}$ .

**Chlornitrophenol**,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{NO}^2)(\text{OH})$ , durch Kochen von m-chlornitrobenzol mit wässriger Natronlauge in einem Kühlgefäss neben einem aus Wasser in gelben, bei  $120^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, krystallisirenden Körper, der wahrscheinlich Nitrochinon,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{ClO}^2$ , ist. Durch Aether wird der gelbe Natriumsalz des Chlornitrophenols getrennt, letzteres durch Umkrystallisiren gereinigt und nach Zersetzen mit Salzsäure in gelben Prismen erhalten. In Wasser schwer, in Aether leicht löslich, sublimirt schon bei niedriger Temperatur existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen. Die eine schmilzt bei  $38,9^{\circ}$  und geht beim Erkalten in eine bei  $32,7^{\circ}$  schmelzende Form über, welche sich allmählich wieder in die erste Form umwandelt.

Natriumsalz,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{NO}^2)(\text{ONa})$ , aus Wasser in gelben, gruppirten, langen, scharlachrothen, glänzenden, flachen Nadeln. Kaliumsalz, scharlachrothe Nadeln. Bariumsalz,  $(\text{NO}^2\text{O})^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ , scharlachroth. Calciumsalz, Nadelchen. Bleisalz, orangegelber Niederschlag. Silber- und Kupfersalze,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{NO}^2)\text{OAg}$ , sehr kleine, zinnoberrothe Nadeln (Laubenheimer <sup>1)</sup>).

**Diazophenol** durch directes Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte ätherische Lösung von Phenol entsteht identisch mit dem Diazophenol aus Nitrophenol vom Schmp.  $100^{\circ}$  (P. Weselsky und J. Schuler <sup>2)</sup>).

1) Berl. Ber. 9, 798.

3) Berl. Ber. 9, 1160.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 263.



mit  $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  in durchsichtigen Prismen, das Bariumsalz concentrisch gruppirten Prismen.

**Brenzcatechin** wurde von E. Baumann <sup>1)</sup> im Pfl Menschenharn gefunden. Hunde lieferten nach Fleischf Brenzkatechin. Eine Untersuchung verschiedener pflanzungsmittel ergab, dass eine Substanz von den Reactionen katechins weit verbreitet ist; doch bleibt es zweifelhaft immer um Brenzkatechin handelt.

Die Eisenchloridreaction auf Brenzcate nach W. Ebstein und J. Müller <sup>2)</sup> zwar direct die Färbung, die mit  $\text{NH}^3$  in Violett übergeht, aber durch mehr Ammoniak wird diese Färbung durch das sich Eisenoxyd zerstört ohne auf Essigsäurezusatz wieder hinzugehen. Verhindert man durch relativ viel überschüssig die Abscheidung von Eisenoxyd aus einer Eisenchloridlösungzeugt Brenzkatechin bei Gegenwart von  $\text{NH}^3$  die violette die mit Essigsäure in grüngelb übergeht. Statt  $\text{NH}^3$  kann  $\text{CO}^2\text{HNa}$  nehmen.

**Nitrierte Brenzcatechine** siehe bei Protocatechusäure

**Resorcin**, seine verschiedenen Darstellungsmethoden Eigenschaften, eine Abhandlung von Frédéric Reue hält nichts Neues.

Ein ätherartiges Derivat des Resorcins wurde von Barth <sup>4)</sup> beim Behandeln von Resorcin mit erhöhtem Druck oder mit Na und  $\text{CO}^2$  erhalten. In fällt es durch eine Säure in hellbraunen Flocken, die gescharlachrothes Pulver bilden, von geringem Färbevermögenprachtvollen Dichroismus und liefert mit Zinkstaub bei mit diesem Körper vielleicht identischen Körper erhielt ger <sup>5)</sup> beim Behandeln von Resorcin mit NaOH und C

**Resorcindisulfosäure**,  $\text{C}^6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SO}^3\text{H})_2$ , bereitet man card und A. Humbert <sup>6)</sup> durch Eintragen von eineriebenen Resorcins in 10 Theile concentrirte Schwefelsäure letztere die Temperatur 150 bis 160° erreicht hat. Die erhaltenen Krystalle werden durch weiteres Erhitzen auf völlig gelöst, die nach dem Abkühlen gebildeten grössten von der Mutterlauge abgesaugt und mit concentrirter gewaschen. Die so erhaltenen farblosen Krystalle sind

1) C.Bl. 1876, 358.

2) Z. anal. Ch. 15, 465.

3) Monit. scient. [3], 6, 692.

4) Berl. Ber. 9, 308; s. a. Ann. Ch.

164, 122, Anm.

5) Berl. Ber. 9, 182.

6) Berl. Ber. 9, 1479.

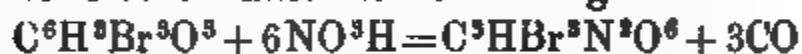


## Phenole.

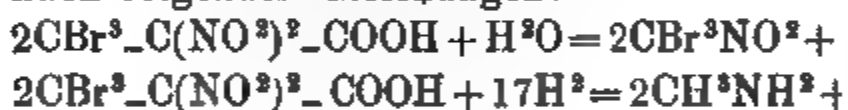
den im Wasserbad erhitzt wird. Durch Krystallisation wurde die bei  $95^{\circ}$  schmelzenden, bei  $262^{\circ}$  siedenden Diverbindung gesäure kann auch Tannin verwandt werden dikt<sup>1)</sup>.)

**Phloroglucin** in stark verdünnter Lösung mit Toluidin oder Anilin gemischt und mit Petrigsaurem Kalium hinzugefügt, zeigt eine Färbung, die Flüssigkeit wird bräunlichgelb, dann scheidet sich ein zinnoberrother Niederschlag ab, ist für die reagirenden Körper sehr empfindlich. Aehnlich wie Phloroglucin verhalten sich Gelbholzabsud, Hopfenabsud. Statistisch genommen werden. (P. Weselsky<sup>2)</sup>.)

**Tribromphloroglucin**,  $C^6Br^3(OH)^3$ , ist in sp. G. 1,4 gelöst, scheidet alsbald unter Schmelzen, weisse, sehr zersetzbare Krystalle ab nach der Gleichung:



Mit Wasser zerfällt dieser Körper in Bromwasser mit Natriumamalgam liefert er Methylamin, nach folgenden Gleichungen:



Der weisse Körper ist nach diesen Beziehungen Propionsäure. (Rudolf Benedikt<sup>3)</sup>)

**Phenolfarbstoffe.** Beim längeren Erhitzen mit 2 Theilen Glycerin und 3 Theilen Thymol bildet sich ein Farbstoff, der auf Zusatz von Alkalien roth färbt und nach dem Trocknen ein Pulver bildet. In gleicher Weise geben auch Carbazol und Thymol Farbstoffe. (C. Reichl<sup>4)</sup>.)

## Anhang.

### Benzolsulfhydrat und Paratoluolsulfhydrat

R. Otto<sup>5)</sup> früher angab, am leichtesten

- |   |  |
|---|--|
| 1) Berl. Ber. 9, 125.                                     | II, 65                                     |
| 2) Berl. Ber. 9, 216; s. a. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 269. | 4) Berl. Ber. 1875, 269.                   |
| 3) Ann. Ch. 184, 255; Wien. Ber. 73, 1876.                | 5) Ann. Ch. 184, 255; Wien. Ber. 73, 1876. |





## Toluol und seine Derivate.

	spec. Gew.
rsulfobenzid bei 15°	1,3663
rachloroxysulfobenzid bei 16°	1,7774
rabromoxysulfobenzid bei 17°	2,3775
rajodoxysulfobenzid bei 19°	2,7966

**Binotrooxysulfobenzid** (Binotrophenyloxysulfid),  
 de von Schmid und Noeltig<sup>1)</sup> durch  
 $[\text{NO}]^2$  auf  $\text{SO}^2$  in silberglänzenden, bei 167° sc  
 n erhalten und seine Identität mit dem von G  
 es Nitriren des Phenyloxysulfids erhalte  
 gestellt. Die durch Reduction mit alkoholische  
 nium aus beiden erhaltenen Amidoproducte schmel  
 bilden kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche N

**Bibrombinotrooxysulfobenzid**,  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_2$   
 $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_2$   
 n schwach strohgelb gefärbten, bei 284 bis 285°  
 feln aus Eisessig krystallisirender Körper bildet sic  
 Einwirkung von Brom auf Binotrooxysulfob

**Bijodbinotrooxysulfobenzid**,  $\text{C}^6\text{H}^2\text{JNO}$   
 $\text{C}^6\text{H}^2\text{JNO}$   
 aus Eisessig krystallisirt, bei 294 bis 295° und wi  
 man Dinitrooxysulfobenzid mit alkoholischer Jodli  
 Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad erwärmt. Be  
 saure Eigenschaften. (J. Annaheim<sup>2)</sup>.)

C. Gräbe<sup>3)</sup> theilt mit, dass **Diphenylendi**  
**Stenhouse**<sup>4)</sup> beobachtet wurde.

## Toluol und seine Derivate.

**Toluol** lieferte beim energischen Bromiren P  
 Perbrommethan. (E. Gessner<sup>5)</sup>.)

**Benzyljodid** mit Silbernitrit zersetzt, li  
 Entwicklung rother Dämpfe Benzaldehyd und  
 neben einer kleinen Menge einer anderen Säure, d  
 Mangel an Material nicht festgestellt werden konn

J. J. van Renesse<sup>6)</sup> konnte kein Nitroben  
 nach V. Meyer (s. Engel: »La série grasse et la  
 entstehen soll. In Folge dieser Publication erk  
 niemals eine derartige Mittheilung gemacht zu ha

1) Berl. Ber. 9, 79.

140, 288.

2) Berl. Ber. 9, 660.

5) Berl. Ber. 9, 1

3) Ann. Ch. 180, 234.

6) Berl. Ber. 9, 1

4) R. Soc. Proc. 14, 351; Ann. Ch. Ph. 7) Berl. Ber. 9, 1



p-Nitrobenzotribromid scheint peratur auch zu entstehen, aber es kann producte dieses unbeständigen Körpers nach

Mehr als 1 Atom Chlor scheint p-Nit zu können. Den Schmp. des p-Nitro Carl Wachendorff<sup>1)</sup> zu 73° an, währe bei 70° fand, bei dem durch Nitiren von B Product.

m-Chlor-p-nitrotoluol,  $C^6H^3NO$  65° entsteht aus p-Nitrotoluol mit SbC kohol in langen, glänzenden Spiessen und die von Hübner beschriebene Nitro-m-

m-Nitrobenzylbromid Schmp. 57 Alkohol in feinen Nadeln oder dünnen Blät

m-Nitrobenzylenbromid Schmp. pische Nadelchen.

m-Nitrobenzotribromid konnte Ein vom p- und m-Nitrotoluol durchs ten zeigt nach W. das o-Nitrotoluol, hitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr nitrotoluol Schmp. 225 bis 226°. Sal unter theilweiser Zersetzung, und ist leicht und wässrigen Alkalien. W. berichtet an als o-Nitrobenzylchlorid und -bro in p-Nitrobenzylchlorid resp. -bro

Nitrodibromjodtoluol,  $C^7H^4Br^2JNO^2$  NO<sup>2</sup>(2)), durch Behandlung von Dibromj NO<sup>2</sup>H gewonnen, bildet nach Destillation n essig krystallisirt bei 69° schmelzende flache l dibromjodtoluol, aus Alkohol krystall vierwöchentlicher Behandlung mit Natrium in o-Toluidin über. Die Acetylve dodibromjodtoluol schmilzt bei 121°. toluol liefert Dibromdijodtoluol,  $C^7H^3Br^2J^2NO^2$  Alkohol schwer löslich, krystallisirt in Pr bromdijodtoluol mit rauchender NO<sup>2</sup> l diiodnitrotoluol,  $C^7H^3Br^2J^2NO^2$ , mi flüchtig, aus Alkohol in bei 129° schmelzen. Nach sechswöchentlicher Behandlung mit Siedehitze entstand aus Nitrodibromd

1) Berl. Ber. 9, 1346.

2) Jahres



in farblosen durchsichtigen Prismen a  
bei 83° schmelzen und bei 323° fast  
den 2 Constitutionsformeln:



hält L. die letztere für die wahrscheinl  
NO<sup>2</sup>K auf schwefelsaures p-o-T  
ein bei 99° schmelzender Körper vo  
dem von P. Griess und Caro aus  
dieselbe Weise erhaltenen Phenyl  
benzol analog zusammengesetzt sein

### Oxytoluol

Das Kaliumsalz der α-Kresylscl  
E. Baumann <sup>1)</sup> im Pferdeharn nel  
sauren Kalium, von dem es seine  
wegen durch häufiges Umkrystallisiren  
Lösung gibt mit Eisenchlorid keine R

Kresolfarbstoffe. Ein rother, g  
Alkalien veränderlicher Farbstoff ents  
kohlenkresot mit rauchender Schwei  
(J. Annaheim <sup>2)</sup>).

### C<sup>9</sup>H<sup>10</sup> und De

Isoxylol wurde von Ch. Gunde  
Oxydation des Xylols aus Steinkohlei  
bei 139° siedende, farblose Flüssigkei

in Isoxyloldampf entstand Isotolyl  
farblose bei 195° siedende Flüssigkeit.

Isoxylol wird rein dargestellt d  
lichem Xylol (aus Steinkohlentheeröl)  
verdünnter Salpetersäure (1 Vol. NO<sup>2</sup>  
flusskühler, Verdünnen mit H<sup>2</sup>O und A  
Kohlenwasserstoffs im Dampfstrom. D  
mit verdünnter NO<sup>2</sup>H 24 bis 48 Stu  
wobei sich m-Toluylsäure und  
mit der Concentration der angewandte

1) Berl. Ber. 9, 1389.

2) Berl. Ber. 9, 662.

3)



$(CH^3)^3$ , erhalten, das aus Alkohol in weissen, bei 156 bis 158° schmelzenden Nadeln krystal-

Nitroacetxylylidid,  $C^6H^3(CH^3)^2NO^2$  durch Eintragen von Acetxylylidid in ein rauchender mit 1 Th. gewöhnlicher  $NO^3H$ .

Wasser krystallisirt, gelbliche, bei 172 bis 173° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit concentrirter  $HCl$  wird aus dem Nitroxylylidin,  $C^6H^3(CH^3)^2NO^2NH^2$ , gewöhnlich das Nitroxylyldiamin,  $C^6H^3(CH^3)^2NO^2NH^2$ , gewonnen, oder Alkohol in orangerother Nadeln krystallisiert. Durch Reduction mit  $Sn$  und  $HCl$  wird aus dem Nitroxylyldiamin das Xylendiamin (Diamidoxyl),  $C^6H^3(CH^3)^2NH^2$ , erhalten, das aus Wasser oder Alkohol in glänzenden weissen Nadeln erhalten wird, in trockener Luft unverändert, und sich an feuchter Luft langsam bräunt. §

**Xylenol**,  $C^6H^3(CH^3)^2OH$ , aus reinem Melchior'schem Wege dargestellt, zeigte nach L. Lankford Siedepunkt zwischen 206,5 und 208,5° (corr.). Erhaltenes Mononitroxylol,  $C^6H^3(CH^3)^2NO^2$ , 68,5°. Ein reines Dinitroxylol konnte nicht

## $C^9H^{12}$ und Derivate.

**Mesitylen** und **Pseudocumol** sind die einzigen theer vorkommenden Trimethylbenzole (sen<sup>2)</sup> jetzt nachgewiesen zu haben glaubt. beschriebene isocumolschwefelsaure Base ein Doppelsalz von mesitylen- und pseudocumolschwefelsaurem Salz. Durch die Kaliumsalze wird Krystallysiren aus weingeistiger Lösung erreicht und das frühere isocumolschwefelsaure Salz der Pseudocumolschwefelsäure. Durch partielle Oxydation ist keine Trennung völlige Trennung der beiden Trimethylbenzamide ihrer Sulfosäuren, die durch Chloride (aus den Natriumsalzen mit  $PCl^5$  und concentrirtem Ammoniak erhalten werden, aus der concentrirten Salzsäure die Kohlenwasserstoffe

**Pseudocumolschwefelsäure**,  $C^9H^{11}SO^4$ , in Wasser sehr leicht lösliche Würfel, die in verdünntem verhältnissmässig schwer löslich und durch Kochen mit der Mesitylenschwefelsäure leicht trennbar sind.

1) Ann. Ch. 182, 30.

3) Ann. Ch.

2) Ann. Ch. 184, 179. Berl. Ber. 9, 256.





xylin von Genz dargestellt war. Mesit Bromxylin nicht dargestellt werden, die Reaktion in Aether verlief durchaus nicht glatt.

**Thymochinon** erhält H. E. Armstrong von Monamidothymol aus Nitrosothymol (die Parastellung einnimmt) mit Eisenchlorid spricht etwa der Hälfte des zur Darstellung gewandten Thymols; s. auch Schiff, Inaug.

**Oxythymochinon.** Ueber eine Abhandlung von Manu<sup>2)</sup> zur Constitution des Oxythymochinonschnitt über Stellungsfragen berichtet wird

**Phenylbutyl**, siehe bei Phenylbutylen.

**Propylisopropylbenzol** (Sdp. 205 bis 210°) Paterno und P. Spica<sup>3)</sup> bei Einwirkung Chlorid des Cuminalkohols.

## Alkohole und Aldehyd

**Normalen Phenyläthylalkohol**,  $C^6H_5CH_2CH_2OH$  Radziszewski<sup>4)</sup> aus dem Aldehyd der Wirkung von Natriumamalgam und Alkohol eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch (Gew. bei 21°, Sdp. 210°; gibt bei vorsichtiger Oxidation saurem Kalium etc.  $\alpha$ -Toluylsäure. Der Alkohol entsteht leicht beim Erhitzen desselben mit Kaliumacetat und Phenyläthylalkohol. Eine in der Literatur beschriebene Verbindung, welche neben dem Alkohol erhalten wurde, ist nicht näher untersucht.

**Neue Synthese aromatischer Aldehyde** Mer<sup>5)</sup> fand, dass beim Erwärmen wässriger Phenolate mit Chloroform Aldehyde entstehen. H. Kolbe<sup>6)</sup> verwandte statt der Phenolate Chloralhydrat. Indem wir bezüglich der einschlägigen Versuche und Betrachtungen auf die Originalarbeiten<sup>7)</sup> verweisen, geben wir eine Zusammenstellung der bis jetzt erzielten

1) Ch. News. 84, 281.

2) Berl. Ber. 9, 1778.

3) Gaz. ch. it. 6, 99; Berl. Ber. 9, 581.

4) Berl. Ber. 9, 372.

5) Berl. Ber. 9, 423.

6) J. pr. Ch. 14, 329, Anm.

7) Reinmer

824;

14, 32

von 1

Beme



nitriert, entsteht nach den Beobachtungen von Eduard Lippmann und Josef Hawliczek <sup>1)</sup> neben Nitrobenzoylwasserstoff, auch noch ein öliges nicht ohne Zersetzung (auch bei 6 Mm. Druck) siedendes Oel, das bei Oxydation mit Chromsäuremischung Salpetersäure und Benzoësäure liefert. Es ist isomer mit Nitrobenzoylwasserstoff, und E. L. und J. H. nehmen an, es sei constituirt nach der Formel  $C^6H^5\text{--CO}\text{--NO}^2$ .

**Thiobenzaldehyd**,  $C^6H^5CHS$ , hat H. Klinger <sup>2)</sup> durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl gebildet. Es scheidet sich sofort in Form röthlicher Flocken aus. Durch Auflösen in Benzol oder Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Aether kann derselbe rein erhalten werden. Erweicht bei 83 bis 85°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform. Säurechloride polymerisiren ihn ähnlich wie den Thioacetaldehyd (siehe pag. 160 dieses Bandes). Es entsteht ein bei 225 bis 226° schmelzender, in glänzend weissen Nadeln krystallisirender Körper. Beim Erhitzen mit Kupfer liefert der Thiobenzaldehyd neben CuS Stilben.

**Isotoluylaldehyd**,  $C^6H^4\begin{smallmatrix} CH^3 \\ \backslash \\ COH \end{smallmatrix}$ , aus Isotoluylchlorid durch Kochen mit Bleinitrat und Wasser erhalten, bildet eine farblose gegen 199° (nicht corr.) siedende Flüssigkeit von starkem Bittermandelölgeruch (Gundelach <sup>3)</sup>). Bei der Oxydation liefert er zuerst Isotoluylsäure und später Isophtalsäure.

**Salicylige Säure** bildet sich nach K. Reimer <sup>4)</sup> bei Einwirkung von Chloroform auf Kalium- oder Natriumphenol (siehe pag. 268).

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylaldehyd entstehen zwei isomere Mononitroderivate, die als Bariumsalze zu trennen sind. Das schwerer lösliche Ba-salz enthält 2 Mol., das leichter lösliche 6 Mol.  $H^2O$ . Beide krystallisiren in gelben Prismen. Das dem ersteren entsprechende Nitroderivat krystallisirt in gelben Prismen, Schmelzp. 105 bis 107°; das zweite in Nadelchen vom Schmp. 123 bis 125°. Die Kaliumsalze sind beide leicht löslich. Das bei Einw. von  $PCl^5$  auf Salicylaldehyd entstehende Bichlorkresol (o-Oxybenzalchlorid) liefert mit alkoholischer Kalilauge wieder Salicylaldehyd. (G. Mazzara <sup>5)</sup>.)

**p-Oxybenzoëaldehyd**,  $C^6H^4\begin{smallmatrix} OH \\ \backslash \\ CHO \end{smallmatrix}$ , ist von R. Bücking <sup>6)</sup> durch Erhitzen von anisyliker Säure mit conc. Salzsäure, von

1) Wien. Ber. 74, II, 175; Berl. Ber. 9, 1463.

2) Berl. Ber. 9, 1895.

3) Compt. rend. 82, 1445.

4) Berl. Ber. 9, 423; Reimer und Tiemann, Berl. Ber. 9, 824.

5) Gaz. ch. it. 6, 460. Berl. Ber. 10, 82.

6) Berl. Ber. 9, 527.



lung gemacht. Die Reaction verläuft in den beiden untersuchten Fällen in der Weise, dass die als Seiten Methylgruppen in COOH verwandelt werden. Die Schwierigkeit, welche diesen Oxydationsversuchen anhaftet, ist der Regel eine erhebliche Menge der Substanz verloren wird, so dass man verhältnissmässig geringe Ausbeuten. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die Oxydation von Acetylid, welche Acetamidophthalsäure liefert, p-toluidin, das Acet-p-amidobenzoësäure, und in diesen Reactionen die durch die Theorie angedeuteten Oxydationsproducte, also aus Acetylid die Acetamidophthalsäure und die Amidophthalsäure, welche nicht sicher festgestellt, aber wahrscheinlich genügt. Ein Acetderivat des Mesidins lässt sich oxydiren. Versuche mit p-toluyldiamin, mit den Phtalsäure-Toluidinen, den Sulfoharnstoffen und Senfölen. Solche Resultate versprechen wie die Oxydation der Amidobenzoësäure und Amidophthalsäure.

### Einbasische Säuren.

**Dimethylbenzamid**,  $C^6H^5 \cdot CO \cdot N(CH^3)^2$ , aus Benzoylchlorid und Dimethylamin bildet, nach F. Hallmann<sup>1)</sup>, starke lösliche Krystalle vom Schmp. 41 bis 42° und dem S (uncorr.). In nicht ganz reinem Zustand einmal gefroren, es zuweilen wochenlang flüssig und erstarrt dann die ganze Masse. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt in salzsaures Dimethylamin und Benzoësäure. Ein Volumen flüssiges Chlorkohlenoxyd und Dimethylbenzamid einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Röhren sich selbst überlassen, so erstarrt die Masse zu einer harten, weissen Krystallmasse. Beim Oeffnen entweicht CO<sup>2</sup>. Das Phosgen ist völlig verschwunden. Durch Wasser leicht in Salzsäure und Dimethylbenzamid zerlegt. Der Körper  $C^6H^5 \cdot CCl^2 \cdot N(CH^3)^2$  gebildet. Derselbe erstarrt und schmilzt bei 36°. Chlorkohlenoxyd hat also hier ähnlich gewirkt, wie PCl<sup>5</sup> auf Amide über Dimethylbenzamid,  $C^6H^5 \cdot CO \cdot N(C^2H^5)^2$ , aus Benzoylchlorid, bildet ein farbloses, bei 268 bis 270°

1) Berl. Ber. 9, 846.

2) Jahresb. f. r. Ch.



stallisirende, noch nicht untersuchte Verbindung der Lösung des Jodids wird durch  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  die Base  $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}(\text{C}^5\text{H}^{11})\text{C}-\text{C}^6$  schen, rhombischen Tafeln, Schmp.  $270^\circ$ . Jodl in Wasser ziemlich lösliche Nadeln, von ungemein Chlorhydrat und Nitrat, lange, farblose, in fat, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Aet zoyldiamidobenzol,  $\text{C}^6\text{H}^4\text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{C}-\text{C}^6\text{H}^4$

Amylverbindung, neben einer andern Substanz. basisches Sulfat sind in Wasser leicht löslich

Ein Doppelsalz von benzoësanrem und p-Barium,  $\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2$   $\text{C}^7\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{O}^2$   $\text{Ba}$ , krystallisirt nach F

wenn man abgewogene Mengen beider Säuren mit absättigt und die erhaltene Lösung vorsichtig willig verdunsten lässt. Das Salz bildet grosse, oder schwach bräunliche Drusen linsenförmigen Es ist wasserfrei. Die daraus abgeschiedene Säure Bei Anwendung einer durch Oxydation von p-Nitro p-Nitrobenzoësäure zu diesen Versuchen beobachtet man eine aus schmalen, federfahnenartig zusammen bestehenden Krystallisation eines Bariumsalzes. Salz der Formel  $(\text{C}^7\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{O}^2)^2\text{Ba} + \text{C}^7\text{H}^5(\text{NO}^2)\text{O}^2$

F. Fittica <sup>2)</sup> hat seine Publicationen über Säuren <sup>3)</sup> fortgesetzt.

Eine Bildung von m-Nitrobenzoësäure Fittica <sup>4)</sup> auf folgende Weise bewerkstelligt. 1 Mol. Benzoësäure in wasser- und alkoholfreier 1 Mol. Aethylnitrat gemischt in concentrirte, a Schwefelsäure fliessen gelassen, wobei Sorge getreten Temperatur der Mischung nicht über  $75^\circ$  stieg. Einwirkung wurde die Masse in Wasser gegossen schwimmende Oel zuerst vom Aether befreit, kohlensaurem Natrium und später mit warmem hierauf einmal mit Wasserdämpfen destillirt und dem Trocknen rectificirt. Während der Destillation schieden sich im Kühler Krystalle von Aether (Schmp.  $41^\circ$ ) ab. Das getrocknete Oel gab

1) Berl. Ber. 9, 24.

2) Berl. Ber. 9, 788.

3) Jahresb. f. 1

4) Berl. Ber. 9





pag. 270), erhielt W. Michler<sup>1)</sup> sowohl aus p-Amidobenzoësäure durch Erhitzen derselben mit Kalihydrat und synthetisch auf folgende Weise: Chlorkohlenc Röhre mittelst einer Kältemischung condensirt Dimethylanilin eingetragen, so dass erstere vorhanden war. Hierauf wurde das Rohr zug eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt. Die Re wenn auch langsam, in der Kälte vor sich. N Röhre, deren Inhalt eine blau gefärbte, von K Masse darstellte, wurde das überschüssige O Kohlensäure abgetrieben und die Masse alsdann delt, wobei sich ein fester, mit einem blaue Körper ausschied. Durch mehrmaliges Wasche und Abgiessen zwischen Papier wurde der bla und der Rückstand alsdann durch Umkrystallikohol gereinigt. Die Dimethylamidobenzoësäur breite, kurze, farblose Nadeln; Schmp. 235°; Säuren, als in Basen.

p-Diäthylamidobenzoësäure, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>

270) haben W. Michler und A. Gradma benzoësäure, KOH und C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>J, sowie aus Di (siehe oben) erhalten. Sie bildet aus Alkohogelbliche Blättchen; Schmp. 188°. Silbersalz, Chloroplatinat, (C<sup>7</sup>H<sup>5</sup>ON(C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>HCl)<sup>2</sup>PtCl<sup>4</sup>, ställchen.

Mit dem Namen Oxäthylcarbimida bezeichnet Peter Griess<sup>3)</sup> nunmehr die bei auf eine alkoholische Lösung von Amidobenz Verbindung<sup>4)</sup> C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, deren Constituti



bindung in verdünnter Salzsäure gelöst mit salp sie unter lebhafter Stickgasentwicklung in ein führt, die sich nach einiger Zeit in zarten, weis chen ausscheidet. Einmaliges Umkrystallisiren worin sie schwer löslich ist, liefert sie vollkom Säure entsteht auch, wenn Amidobenzoësäure kohlensäureäther (1 Mol.) zusammen gelinde tritt hierbei sofort eine heftige Reaction ein, n

1) Berl. Ber. 9, 400.

2) Berl. Ber. 9, 1912.

3) Berl. Ber.

4) Jahresber.



girt stark sauer. Chlorhydrat,  $C^7H^5N^3O^3 \cdot H$  Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; Blättchen. Bariumsalz,  $(C^7H^5N^3O^3)_2Ba + 4H^2O$ , krystallisirt in kleinen, sehr leicht löslichen petrigen Säure verwandelt die Hydrodiazobenzoësaure in benzoësaureimid,  $C^7H^5N^3O^3$ . Lässt man sauberes Benzol auf Hydrodiazobenzoësaure einwirken, so verwandelt sich benzoësaureimid neben Diazobenzol in Amidobenzoësaure. Dieselben Substanzen entstehen auch bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsaure Diazobenzoësaure. Nach der Auffassung der Phenylhydrazins nach E. Fischer käme der Hydrodiazobenzoësaure die Formel  $C^6H^4 \begin{smallmatrix} COOH \\ \diagup \\ NH-NH \end{smallmatrix}$  zu. Einfach kann man

Hydrodiazobenzoësaure auch darstellen, indem man diazobenzol mit Kalium mit Zink und Essigsäure behandelt; es geht über in hydrodiazobenzoësaures Kalium, das in Lösung bleibt und daraus, nach dem Ausfällen mit  $H^2S$  in kleinen, in heissem Wasser ziemlich leicht krystallisirt. Kocht man dieses neue Kaliumsalz, so spaltet sich  $H^2SO^4$  ab und es bildet sich Hydrodiazobenzoësaure. Kocht man das Kaliumsalz dagegen mit starker Salzsäure, so entweicht sich Stickstoff, schweflige Säure und Benzoësaure.

**Sulfo-p-chlorbenzoësaure** entsteht augenscheinlich bei Einwirkung wasserfreier oder rauchender Salpetersäure auf p-Chlorbenzoësaure. Aus dem schwereren Kaliumsalz des Säuregemisches wurde die freie Säure krystallisirt aus Wasser mit  $3H^2O$  in weissen Nadeln beim Erhitzen, indem p-Chlorbenzoësaure sublimirt. Kaliumsalz, quarzähnliche Krystalle. Saure feine Nadeln. Saures Natriumsalz +  $2H^2O$ , feine Nadeln. Neutr. Bariumsalz +  $3H^2O$ , feine Nadeln. Magnesiumsalz +  $6H^2O$ , büschelförmig verästelt. Kupfersalz +  $6H^2O$ , lange, blaue, schnell verdunstende Nadeln. Neutr. Zinksalz +  $4H^2O$ , lange, glänzende Nadeln. Bleisalz +  $4H^2O$ , rhombisch begrenzte Tafeln. Kaliumsalz +  $1H^2O$ , glänzende, zugespitzte Blättchen. Durch Natriumamalgam zu entchlören, gaben keine Chloride. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kalihydrat nichts Bestimmtes erreicht, da das Salz erst bei hoher Temperatur zersetzt wird. Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natrium gab Benzoësaure, Isophtal- und Terephtalsäure. Kaliumsalz der Sulfo-p-chlorbenzoësaure mit  $PCl^5$



wieder als fraglich hingestellt wird, beschreibt C. B. die Reduction des »Rohchlorids« durch Zinkstaub. Es ist aus der Mittheilung nicht recht klar zu sehen, wie die Trennung der einzelnen Producte bewerkstelligt wurde. Es wurden folgende Verbindungen isolirt: Sulfin-p-brombenzoëssäure, Brombenzaldehydosulfinsäure (Producte der kurzdauernden Einwirkung von Zinkstaub), Hydrosulfo-brombenzaldehyd, Hydrosulfo-brombenzoëssäure, Sulfo-p-brombenzoëssäure und in einem Falle ein öliger nicht analysirter Körper. Die letzten drei untersuchten Verbindungen entstanden bei längerer Dauer der Einwirkung des Zinkstaubs. — Sulfin-

p-brombenzoëssäure,  $C^6H^3Br \begin{smallmatrix} SO^2H \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ , krystallisirt in kleinen, spröden, farblosen Nadeln, welche sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter lösen. Man erhielt sie am schönsten, wenn man der wässerigen Lösung etwas Salzsäure oder Schwefelsäure beifügt. Sie bildet alsdann halbzöllige, ziemlich dicke, ausserordentlich spröde, wasserfreie Nadeln. Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 238 bis 239°, so zersetzt sie sich unter Bildung von wenig p-Brombenzoëssäure; dabei tritt Schwärzung ein; erhitzt man sie rasch, so erfolgt die Zersetzung erst bei 245 bis 248°. Das neutrale Bariumsalz,  $C^6H^3Br \begin{smallmatrix} SO^2 \\ CO^2 \end{smallmatrix} Ba$ , löst sich sehr leicht in Wasser, bildet kleine Nadeln.

Versetzt man die heisse, verdünnte Lösung des neutralen Bariumsalzes mit einer kleinen Menge Salzsäure, so erfolgt nach einiger Zeit die Abscheidung langer Nadeln des sauren Bariumsalzes,

$C^6H^3Br \begin{smallmatrix} SO^2Ba \\ CO^2H \end{smallmatrix} + H^2O$ . Das neutrale Calciumsalz wurde nicht rein gewonnen, weil es zu leicht löslich ist. Das saure Calciumsalz  $+ 4H^2O$  (auf ein ca) bildet Nadeln. — Brombenzaldehydosulfinsäure,

$C^6H^3Br \begin{smallmatrix} SO^2H \\ CHO \end{smallmatrix}$ , entsteht in sehr untergeordneter Menge neben der

oben beschriebenen Säure. Sie scheint mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Aus der heissen, etwas verdünnten Lösung des reinen Natriumsalzes krystallisirt sie nach Zusatz von etwas Salzsäure, in farblosen, sehr langen, breiten Spiessen; Schmp. 131°. Von einer warmen, concentrirten Lösung von Natriumbisulfit wird sie leicht aufgenommen; beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung lange Nadeln eines bei 78° schmelzenden Salzes aus. Das neutrale Barium-

salz,  $C^6H^3Br \begin{smallmatrix} SO^2Ba \\ CHO \end{smallmatrix} + 2\frac{1}{2}H^2O$ , bildet grosse, durchsichtige, prismatische

Krystalle, die rasch zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Bezüglich der wenig scharf charakterisirten Hydrosulfo-brom-



in verdünnt alkoholischer Lösung. (K. Reimann<sup>1)</sup>.) Ueber die Bildung von Salicylsäure berichtet H. Kupferberg<sup>2)</sup>. 39,5 (benzoësaures Natrium wurden im Kohlensäureströmung im Metallbad auf 280 bis 285° erhitzt. Es 13 Gr. Phenol und 12,5 Gr. Säure (mit 56° höherer Temperatur entstand weniger Salicylsäure empfiehlt als passendes Lösungsmittel für Salicylsäure von essigsaurem Ammonium. Sättigt man 24 Theile Ammoniaklösung mit 16 Theilen officineller, verdünnter Salicylsäure, lösen sich in der Flüssigkeit 10 Theile Salicylsäure.

Die Literatur (in chemischen Journalen) über die Anwendung der Salicylsäure als Heilmittel, ist durch Vermehrung worden. H. Kolbe, chemische Wirkungen der Salicylsäure<sup>4)</sup>. Feser und Fieser, Versuche über die Wirkungen der Salicylsäure<sup>5)</sup>, zur Kenntniss der Salicylsäure<sup>6)</sup>. Zur Erkennung der Salicylsäure schlägt Kolbe vor<sup>7)</sup>, die Probe auf diese Lösung auf einem Uhrglase verdunnen lassen, weisse Krystalle bleiben. Bleibt ein gelber Niederschlag, ist die Salicylsäure für den innerlichen Gebrauch geeignet. Versuchen von Binz<sup>8)</sup> hat Kohlensäure die Fällung von salicylsaurem Natrium Salicylsäure fällen, halten der Salicylsäure gegen  $\text{SbCl}_5$ , sowie Bildung Dichlorsalicylsäure siehe pag. 107.

Salicylsäureäthyläther hat Ch. Göbel von  $\text{HCl}$  Gas in eine alkoholische Lösung, nachherigem Zusatz von Wasser, Trocknen des Oels mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Destilliren desselben gewonnen. Wird das Kaliumsalz dieses Aethers mit Jodkalium behandelt, wird Salicylsäure selbst mit Kalihydrat und Jodkalium in Verhältniss auf 160° oder längere Zeit im Wasserbad erhitzt, steht der Aethylsalicylsäureäthyläther.

Derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit; spec. Gew. 1,06 nach Wintergrünol, neutral, in Wasser wenig löslich; bei  $-18^\circ$  nicht fest.

**Oxybenzoësäure, Verhalten gegen  $\text{SbCl}_5$  siehe pag. 107.**

1) Berl. Ber. 8, 1285

2) J. pr. Ch. 13, 103.

3) J. pr. Ch. 14, 286.

4) J. pr. Ch. 13, 106.

5) N. Rep. Ph. 25, 148; 167.

6) N. Rep. Ph.

7) J. pr. Ch. 1

8) N. Rep. Ph.

9) Berl. Ber. 9





dann beim Verdunsten krystallinisch zurücklässt. Die in Wasser schwer lösliche Säure ist die p-Säure, die in Wasser lösliche die entsprechende o-Säure. p-Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, feinen Nadeln; Schmp. 248 bis 249° (uncorr.); ist in kaltem Wasser und Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, wird dagegen leicht von Aether und von siedendem Alkohol aufgenommen. Gibt mit Natronlauge keine, mit Eisenchlorid tief kirschrothe Färbung; beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbar; zersetzt  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , gibt mit  $\text{NaHSO}^3$  Verbindung, die leicht löslich ist, doch krystallisirt. Das neutrale Calciumsalz, welches sehr löslich ist, zerfiel beim Erhitzen mit Kalkhydrat in  $\text{CaCO}^3$  und p-Oxybenzoëaldehyd. o-Säure krystallisirt aus Wasser wie die Salicylsäure; Schmp. 166° (uncorr.); bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar; wässrige Lösung wird durch Natronlauge tiefgelb gefärbt, durch Eisenchlorid roth; zersetzt  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ , gibt mit  $\text{NaHSO}^3$  eine lösliche, krystallisirende Verbindung. Ihr leicht lösliches Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk salicylige Säure.

o-Aldehydo-p-oxybenzoëssäure; o-Aldehydooxydra-

cylsäure,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{---}\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{CHO}}{\text{OH}}}$  (1) (4) (Reimer und Tiemann), For-

myl-p-oxybenzoëssäure  $\text{C}^6\left\{\overset{\text{H}}{\text{COH}}\right\}\text{OH}$  (Kolbe) entsteht

neben p-Oxybenzoëaldehyd bei Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf p-Oxybenzoëssäure. Sie bildet dünne, baumartig verwachsene, hellgelbe, prismatische Krystalle; Schmp. 243 bis 244° (uncorr.), sublimirt in langen, prachtvollen, weissen Nadeln; in Chloroform und in Wasser wenig löslich. Natronlauge färbt intensiv gelb, Eisenchlorid ziegelroth; zersetzt  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  und gibt mit  $\text{NaHSO}^3$  Verbindung. Ihr Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk salicylige Säure.

Kresotinsäuren,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{---}\overset{\text{CH}^3}{\underset{\text{COOH}}{\text{OH}}}$ . Rud. Ihle<sup>1)</sup> hat die Kresotin-

säuren nach Kolbe's Reaction unter Anwendung der Natriumverbindung sowohl aus Steinkohlentheerkresol (Gemisch), als auch aus reinem p-Kresol (aus p-Toluidin) und o-Kresol (aus o-Toluidin) dargestellt. Die Säure aus p-Kresol wird  $\alpha$ -Säure genannt; Schmp. 148°. Aethyläther, mit Wasserdämpfen flüchtig, sonst nicht unzersetzt destillirbar; Methyläther ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig. Die

1) J. pr. Ch. 14, 442.



prachtvollen Nadeln aus, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol schwer löslich sind. Versuche, durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  auf Nitrodimethylprotocatechusäure eine Nitrodimethylprotocatechusäure zu erhalten, gaben keine sicheren Resultate. Die Säure, aus Ammoniumsalz und Silbernitrat, krystallisiert aus Wasser in schönen, grossen, blassgelben Nadeln, sowohl aus Nitrosäure durch Einleiten von Salzkohlensäure in die alkoholische Lösung der Säure, als auch durch Nitrodimethylprotocatechusäureäthers erhalten, krystallisiert aus in perlmutterglänzenden, bei 99 bis 100° (uncorr.) schmelzenden Prismen, in Wasser unlöslich, in Alkohol unlöslich.

Die beiden oben erwähnten nitrirten Dimethylprotocatechusäuren, neben Nitrodimethylprotocatechusäure entstehen, dimethylbrenzcatechin, schöne, gelbe, bei 100° schmelzende Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol schwer löslich; und Trinitrodimethylbrenzcatechin, eine sehr beständige Verbindung; krystallisiert aus Alkohol in weissen, glänzenden Prismen, die bei 100° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich. Eine beim Nitriren von Mononitrodimethylbrenzcatechin mit Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 spez. Gew. erhaltene Dinitroverbindung konnte nicht ganz rein erhalten werden.

Amidodimethylprotocatechusäure Zinnchlorür,  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NH}_2)\text{O}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2$ , entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür auf Mononitrodimethylprotocatechusäure in wässriger Salzsäure, und bildet gelbgefärbte Krystalle. Das Hydrat der Amidosäure, daraus freigemacht, ist in Wasser unlöslich. Die Lösung färbt sich beim Eindampfen zuerst grün, dann tief dunkelviolet. Die freie Amidosäure wird durch Einwirkung von Salzsäure in analysirbarem Zustande erhalten.

Nitroacetoanillinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$  

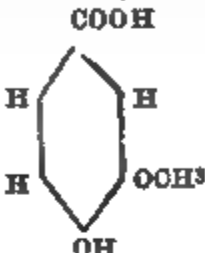
(von Kaeta Ukimori Matsumoto) entsteht durch Nitrieren von Acetvanillinsäure und krystallisiert in feinen Nadeln, Schmp. 181 bis 182° (uncorr., theilweise Zersetzung). In Natronlauge verwandelt sie sich in Nitrovanillinsäure, welche, spez. schwere Nadeln, fängt bei 210° an zu schmelzen, ohne zu schmelzen.

W. Körner<sup>1)</sup> hat Veratrinsäure mit überschüssiger Salpetersäure geschmolzen und dabei Protocatechusäure erhalten.

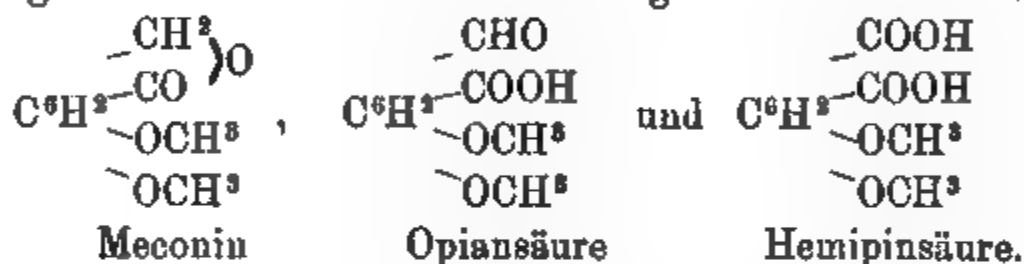
1) Gaz. ch. it. 6, 142; im Ausz.: Berl. Ber. 9, 582.



säure nach dieser Einwirkung als einen Ersatz von  $\text{COOH}$  durch  $\text{CHO}$ . Die Aldehydovanillinsäure aus ihrem Natriumsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, schmilzt bei  $221$  bis  $222^\circ$  (uncorr.). Auf interessante theoretische Betrachtungen, welche Verf. an diese Reaction knüpfen und deren Ergebniss ist, dass Sie annehmen, Vanillinsäure sei eine metamethyloxylierte p-Oxybenzoësäure und constituirte nach

die Formel:  , muss verwiesen werden. Hier sei nur

darauf aufmerksam gemacht, dass Alder Wright und Bekett<sup>1)</sup> eine Gruppe von analog consituirten Körpern beschreiben, welche schon lange bekannt sind. Sie stellen folgende Formeln auf:



Ferner haben A. W. und B. gezeigt, dass Opiansäure unter Kohlensäureabspaltung in Methylvanillin übergeht. Es geht daraus hervor, dass die methylierte Aldehydovanillinsäure jedenfalls nicht mit Opiansäure identisch sein kann, von der sie sich jedoch nur durch die relative Stellung der Seitenketten unterscheidet.

Vanillinsäure schmilzt bei  $207^\circ$ , nicht bei  $211$  bis  $212^\circ$ , wie früher angegeben wurde<sup>2)</sup>. (Ferd. Tiemann<sup>3)</sup>.)

Acetengenol, aus Eugenol durch Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid dargestellt, ist eine ölige, um  $270^\circ$  unzersetzt siedende, bei niedriger Temperatur zu schönen, perlmutterglänzenden Blättchen erstarrende Flüssigkeit. Diese liefert bei der Oxydation in schwach saurer Lösung neben grösseren Mengen Acetvanillinsäure, kleinere Quantitäten von Acetvanillin, welche Körper durch Natriumhydrosulfidlösung und Aether leicht von einander getrennt werden können. Die genannten Verbindungen gehen beim Erwärmen mit Kalilauge in Vanillinsäure, resp. Vanillin über. Es ist somit der Beweis der »gleichen relativen Constitution« des Eugenols, Coniferylalkohols, Vanillins u. s. w. geführt. (Ferd. Tiemann<sup>4)</sup>.) E. Erlenmeyer<sup>5)</sup> theilt über die Verwandlung von Eugenol in

1) Ch. Soc. J. 1876, 1, 281 u. ff.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 311.

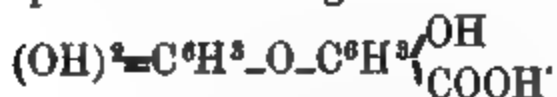
3) Berl. Ber. 9, 414.

4) Berl. Ber. 9, 52.

5) Berl. Ber. 9, 278.



(HCl, H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) zum Sieden in Protocatechusäure spaltet. M. R. gibt darauf hin dem Maclurin die



**Hydrorufgallussäure** wird in folgender Weise eine concentrirte Lösung von Gallussäure in 1 krystallisirtes übermangansaures Kalium in klein fortwährendem Umschütteln eingetragen, nach der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt lässt dabei ungefähr gleiche Theile Gallussäure und Kalium einwirken. Durch Ausschütteln mit Aether erhaltenen gelbrothen Flüssigkeit eine beim Verdampfen und Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Wasser eine Masse zurückbleibende Substanz gewinnen. Aus dieser werden ca. 2 Gr dieses Productes erhalten. Das Product ist intensiv gelbrother Farbe in Alkohol und wird in Form eines schön gelben, flockigen, aus mikroskopisch förmig vereinigten Nadelchen bestehenden Niederschlags. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>10</sub>. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich; doch ertheilt eine kleine lösende Menge derselben dem Wasser eine deutliche gelbe Färbung. In Alkohol und Aether leicht löslich. Erleidet unter Zersetzung; stärker erhitzt verkohlt sie und gibt eine schwarze Masse. Eine kleine Menge eines aus gelbrothen Nadeln bestehenden Salzes löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe. Die Lösung durch Wasser anscheinend unverändert. In Kalilauge löst sie sich bei Luftabschluss mit gelber Farbe. Bei Luftzutritt mit grüner Farbe, welche Färbung tritt in Blau und schliesslich in Gelb umschlägt. Durch alkoholische Lösung von essigsaurem Kalium zu einer Lösung der Säure erhält man deren Kaliumsalz als einen Niederschlag, der in Wasser mit rothgelber Farbe gelöst, mit Luft nicht verändert, sondern die oben beschriebene Veränderung erst nach Zusatz von Kalilauge an der Lösung beobachtet werden kann. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint eine krystallisirende Substanz zu entstehen. (Joh. Oser und Gregor Flögl<sup>1)</sup>.)

Fr. Landolph<sup>2)</sup> hat in Berthelot's Untersuchungen über das Anethol fortgesetzt. Er hat aus dem Hydrür des Anethols<sup>3)</sup> eine bei 198° s

1) Berl. Ber. 9, 135; Wien. Ber. II, 72, 586; vergl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 315. 2) Compt. rend. 1875, 102. 3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 315.





weitere Menge erhält man durch Anskochen des St. Die so gewonnene Säure ist äusserst schwer löslich dem Wasser, leichter löslich in Alkohol. Aus Mischung von Alkohol und Wasser lässt sie sich in weissen Krystallen erhalten. Schmilzt nicht ohne Z bis 280°. Beim Kochen mit conc. Salzsäure verändert nicht. Beim Erhitzen damit auf gegen 200° findet Zersetzung (Entwicklung von CO<sup>2</sup>) statt. Einfache CH<sup>3</sup>CO durch H war nicht zu bewerkstelligen. Amiggar Anilin scheint sich zu bilden. (A. W. Hofm

C. Böttinger<sup>2)</sup> hat aus Uvitinsäure zwei nitrouvitinsäuren, daraus Amidouvitinsäuren gebildet. Auf seine Abhandl. sei

A. Oppenheim und H. Precht<sup>3)</sup>, später und A. Oppenheim<sup>4)</sup> beschreiben die Bedingungen der Oxyvitinsäure<sup>5)</sup> aus Natracetessigester genau dass bei der Reaction des Chloroforms Natriumäthylmüsse. Durch Oxydation der Oxyvitinsäure mit Permanganat und Schwefelsäure oder besser mit übermanganigsaurem O. E. und A. O. eine der Pyrotitarsäure Hydroxybenzoësäure gewonnen<sup>7)</sup>. Auch bei conc. Salpetersäure auf Oxyvitinsäure entstand nach näher untersuchten Nitroproduct Hydroxybenzoësäure rauchende Salpetersäure aus Oxyvitinsäure Trinitrokresol (Schmp. 106°) erzeugte. Diess Trinitrokresol wurde in Amidokresol (Schmp. 156°) verwandelt und in diazoamido-dinitrokresol, welches sich gegen tige Explosion zersetzt, erzeugt. Zwei Oxyvitinsäuren die eine identisch mit der von Oppenheim Essigäther gewonnenen<sup>10)</sup> sein soll hat C. Böttinger<sup>11)</sup> Uvitinsäure, durch Nitro-, -Amido und Diazoderivat gebildet. Oppenheim macht darauf aufmerksam<sup>12)</sup>, dass die Richtung nur unter der Annahme einer molekularen Veränderung während einer der Reactionen, die einerseits aus U

1) Berl. Ber. 9, 1299.

2) Berl. Ber. 9, 804.

3) Berl. Ber. 9, 321.

4) Berl. Ber. 9, 1096.

5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 402.

6) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 218, Anm.

7) Berl. Ber. 9, 326.

8) Berl. Ber. 9, 1094.

9) Vielleicht identisch mit dem Kresol aus N

kresol aus N

Lieberman

(Berl. Ber. 4,

10) Jahresb. f. r.

11) Berl. Ber. 9,

12) Berl. Ber. 9,



säure und Phenol ein. Schmilzt erst über  
Die meisten Salze dieser zweibasischen Säure  
(ausgenommen das Ag-, Pb- und Cu-salz). Natrium  
+ 2H<sup>2</sup>O, krystallisirt, wenn man seine Lösung  
lich breiten Nadeln; verliert im Vacuum ü  
Krystallwasser. Kalium-, Ammonium-  
stallisiren schlecht. Neutrales Silbersalz  
Niederschlag. Saures Silbersalz, aus freier  
lösung, feine Nadeln. Basisches Calciumsalz  
+ 5H<sup>2</sup>O, aus neutralem Calciumsalz und Kalk  
Aethyläther, schneeweisse Krystalle, Sch  
kaltem Wasser nicht, in heissem etwas löslich  
heissen, wässerigen Lösung zuerst in Oeltropfen

**o-Phenoltricarbonsäure, C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>(OH)(COOH)<sub>3</sub>**

Wasser ziemlich leicht löslich; gibt mit Eisen  
dunkelrothe Färbung. Löst sich in 200 Th.  
heissem leichter. Enthält, aus Wasser kry  
1 Mol. Krystallwasser und bildet dicke, kurz  
H<sup>2</sup>O feine, seidenglänzende Nadeln; diese  
schon bei 50°, jene vollständig erst bei 120°.  
kohol leicht löslich, krystallisirt daraus in l  
und Aether unlöslich. Erleidet beim Erhitze  
stehen Phenol, CO<sup>2</sup>, Phenoldicarbonsäure und  
ist mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt  
Zersetzung. Bariumsalz unlöslich, enthält  
Calciumsalz + 8H<sup>2</sup>O, ebenfalls schwer lösl  
res Calciumsalz + 6H<sup>2</sup>O, prachtvolle, k  
ausscheiden, wenn eine in der Hitze mit CaCl  
Phenoltricarbonsäure erkaltet. Ein analoges E  
bildet sternförmig gruppirte Nadeln. Silbers  
linischer Niederschlag. Neutraler Aethyl  
farblose Prismen; Schmp. 84°. Natronlauge  
beim gelinden Erwärmen ein Natriumsalz

voluminöse, weisse Substanz, aus schiefwinkeli  
Kocht man diese Natriumverbindung einige Z

steht ein Salz 
$$\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{COOC}^2\text{H}^5)^2 + \text{H}^2\text{O}, \text{ we} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COONa} \end{array}$$

stallisirt und mit Säure zersetzt, den Diäthyl  
bonsäure abscheidet. Dieser krystallisirt a  
Schmp. 148°.



von Styrol beziehen, die verschieden häufig dargestellt J. H. van t'Hoff<sup>1)</sup> und zeigt, dass ständig inaktiv und seine obige Angabe richtig ist.

**$\alpha$ -Phenylisobutyl**,  $C^6H^5-CH^2-CH=(CH^3)^2$ , von Tylbromid, Brombenzol und Natrium erhalten, siedet zevski<sup>2)</sup> bei 167,5° und hat bei 15° das spec. G.

**$\alpha$ -Phenylisobutyl**,  $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^3$ , entsteht bei

Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Phenylbromid  $CHBr-CH^3$ . Die Reaction, anfangs langsam, ist stürmisch.  **$\beta$ -Phenylisobutyl** ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, der ganz anders ist, wie bei isobutyls; Sdp. 170 bis 172°; spec. Gew. 0,8726 im Hofmann'schen Apparat im Anilindampfe = 4 Kohlenwasserstoff entstehen bei dessen Bildung n über 300° siedende. Das normale Phenylbutyl  $CH^2-CH^2-CH^3$ , entsteht fast quantitativ beim Erhitzen von Brombenzol mit normalem Propylbromid und Natrium. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr aromatischem Geruch; Sdp. 180°, spec. Gew. 0,8622 bei 16°. Brombenzol ist ein Substitutionsproduct, welches bei der Reaction HBr verliert und in ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe übergeht, von denen der eine Phenylbutylen ist, während der andere ein Isomer dieses zu sein scheint. **Phenylbutylen** siedet bei 186° im Anilindampf 4,54. Gibt mit Brom ein Dibromid, welches aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln übergeht; bei 70 bis 71° schmilzt und beim Erhitzen mit Natrium zerfällt. Br. R. bezeichnet dieses Phenylbutylen als **Phenylbutylen** Formel  $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH=CH^2$  kommt dem von Benzylchlorid und Jodallyl gewonnene Phenylbutylen gleich. Das normale Phenylbutylen von Br. R. nur eine  $CH=CH-CH^2-CH^3$  oder  $C^6H^5-CH^2-CH=CH-CH^3$ .

**Tolylbutylen**,  $CH^3-C^6H^4-CH^2-C^3H^5$ , hat aus Xylolchlorid (meta), Jodallyl und Natrium erhalten, siedet ziemlich constant bei 195° und gibt mit Natrium bei -10° noch nicht erstarrendes Additionsproduct.

**Phenylacetylen**,  $C^6H^5-C\equiv CH$ , erhielt Th. durch Destillation von Acetophenonchlorid über

1) Berl. Ber. 9, 1339.

2) Berl. Ber. 9, 260.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 404. A. gibt zwar dem Phenylbutylen die Formel

$C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^3$

4) Berl. Ber. 9,

5) Ch. Soc. J. 18



mindestens in ebensogrosser Menge vorhanden sei, Schliesslich wird bemerkt, dass auch Zimmtalkschweifligsaurem Natrium in zugeschmolzener Röhre krystallisirte Verbindung gibt.

**Bromhydrozimmtsäure** nach F. Binder <sup>1)</sup> aus rauchender Bromwasserstoffsäure gebildet, krystallisirt kohlenstoff in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, schmelzen und sich gleich nachher unter Gasentwicklung in Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich.

**Zimmtsäure** aus Zimmtsäure und Jodwasserstoffdampf äusserlich sehr der gebromten Säure, ist aber in Schwefelkohlenstoff leichter löslich und schmilzt bei 119 bis 120° C.

### Diphenylgruppe.

Zur Darstellung condensirter Kohlenwasserstoffe und Isodinaphtyl empfiehlt Watson Smith <sup>2)</sup> die Kohlenwasserstoffe mit den Dämpfen von  $\text{SbCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  in Röhren zu leiten. Besonders günstig sei die Ausbeute aus Benzol und  $\text{SnCl}_4$  und Isodinaphtyl aus Naphthalin während Naphtalin und  $\text{SnCl}_4$  stets auch gechlorte. Die Einwirkung von Hitze auf Toluol und  $\text{SbCl}_3$  ist stündig untersucht. B. Aronheim <sup>3)</sup> bestätigt die Angaben von S. bezüglich der Bildung des Diphenyls.

**Diphenylbildung** siehe oben. G. Schultz <sup>4)</sup> zur Darstellung des Diphenyl's. Durch Reduction des Diamidodiphenyls (Schmp. 93,5°) mit Schwefelwasserstoff Isoamidonitrodiphenyl erhalten <sup>5)</sup>, welches bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure vollständig reduziert wird in Diamidodiphenyl oder Diphenylin verwandelt. **Diphenylin** ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Aus verdünntem Ammoniak in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 53° C. schmelzen und Nitrat, glänzende Blättchen; Phosphat, Chlorhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2\text{HCl}$ , Blättchen  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2\cdot 2\text{HCl}$  (?), lange Nadeln. Letzteres Salz zerfällt bei Gegenwart von viel Salzsäure. Diphenylin wird leicht oxydirt.

1) Berl. Ber. 9, 1195.

2) Berl. Ber. 9, 467; Ch. Soc. J. 1876, 2, 30.

3) Berl. Ber. 9, 184.

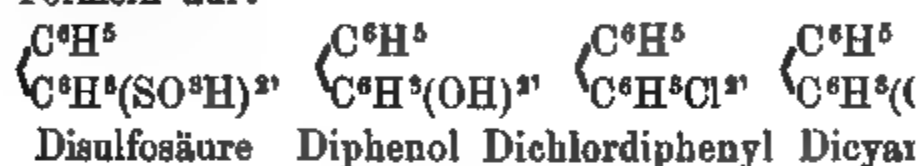
4) Berl. Ber. 9, 54.

5) Jahresb. f. r. Ch.





dationsproduct fixirt werden. Durch Erhitzen n  
glatt zu Diphenyl reducirt; rauchende Schwefe  
in eine Disulfosäure, deren Kaliumsalz in k  
löslich ist und in wasserfreien Prismen krystallisirt  
salz liess sich kein Tetraoxydiphenyl gewinnen.  
führt das Diphenol sehr rasch beim Erhitzen in  
über, welches unlöslich ist in Wasser, fast  
Aether und Benzol, aus Eisessig in kleinen, dru  
Nadeln krystallisirt, in langen, glänzenden Nad  
sublimirt und bei Oxydation mit Chromsäure  
benzoësäure (Schmp. 201°) liefert. O. D. stellt  
Formeln auf:



In einer zweiten Mittheilung <sup>1)</sup> zeigte O. D.  
dation von Ditolyl,  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{array}$  (Schmp. 121°  
Diphenyldicarbonsäure gebildet wird,  
Säure die Formel  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-COOH} \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-COOH} \end{array}$  zukomme, das  
such, die Constitution der Disulfosäure abzulei  
tution des Diphenols, nicht zum Ziele führe, in  
scheinlich sei, dass bei der Bildung des Diphe  
der Disulfosäure mit Kalihydrat eine molecular  
finde, in Folge deren in diesem Falle ein OH v  
an den andern wandere <sup>2)</sup>.

Wird die Oxydation des Ditolyls nicht bis  
entsteht eine in Alkohol lösliche einbasische Sä  
-COOH.

**Dibenzoyldinitrodiphenol**, wahrscheinlich  $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_4 \\ \text{C}^6\text{H}_4 \end{array}$   
aus Dinitrodiphenol und Benzoylchlorid, kry  
Schmp. 201°; in Wasser völlig unlöslich, in kalt

1) Berl. Ber. 9, 271.

2) Es verdient hier darauf hingewiesen  
zu werden, dass die Diphenyldicar  
bonsäure und das von O. D. be  
schriebene Diphenol durch Reactio  
nen mit einander verkettet sind, von  
denen zwei sehr wohl von moleku  
laren Umlagerungen begleitet sein

können, ni  
führung de  
und zweit  
säure in  
von beiden  
statirte  
stattfindet,  
festgestellt



bis 140° oder nach erneuter Krystallisation 140° fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Nitrotolylphenyl entsteht neben dem vorigen Kohlenwasserstoffe und scheint eine bei 305 bis 310° siedende Flüssigkeit zu sein. Dinitrotolylphenyl entsteht beim Nitriren von Tolyphenyl mit Salpetersäure (6 Thle. 1,45 spec. Gew.) und Schmelzkrystallisirt aus Alkohol in Gruppen sehr kleiner Nadeln, welche bei 153 bis 157° schmelzen und sich in heissem Wasser zu einem rothlichen Niederschlag in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Tolyphenyl,  $C^{10}H^{11}NH^2$ , durch Reduction aus der Verbindung mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Krystalle, Schmp. 93 bis 97°; Chlorhydrat (feine, weisse Nadeln, schmelzen bei 280 bis 285°). Zinndoppelsalz ist sehr schwer löslich in verdünnter Base ist möglicherweise identisch mit der von <sup>1)</sup> unter den Nebenproducten der Anilinfabrikation Base  $C^{10}H^{11}NH^2$ .

## Diphenylmethangruppe

### Kohlenwasserstoffe.

**Diphenylmethan** liefert bei durchgreifender Oxydation Perchlormethan und Perchlorbenzol. (G. Ruff <sup>1)</sup>).

**Diphenyltrichloräthan** liefert bei durchgreifender Oxydation (pag. 106) neben viel harziger, nicht näher untersuchter, unlöslicher Substanz, Perchloräthan und Perchloräthan (Ruff <sup>2)</sup>).

**Dibenzyl** gibt bei der Oxydation mit Chromsäure wie mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Benzil, Desoxybenzoïn oder Benzil konnten nicht erhalten. **Dibenzyl** (Schmp. 175° <sup>3)</sup>) liefert nur p-Nitrodibenzyl (theoretischen Menge), Isodinitrodibenzyl, wenig p-Nitrobenzoësäure, die Hauptmasse scheint aus p-Nitrobenzyl zu werden. Die erstere Nitroverbindung ist p-Nitrodibenzyl, die letztere p-o-Dinitrodibenzyl.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 254.

2) Berl. Ber. 9, 1485.

3) Berl. Ber. 9, 1485.

4) Nicht 16

Fittig a

257).



weitere Einwirkung von Diäthylanilin das He  
dibenzoylbenzol,  $C^6H^5N(C^2H^5)^2 \begin{matrix} CO-C^6H^4 \\ CO-C^6H^4 \end{matrix}$   
felförmige Krystalle (Messung von Groth siehe  
nicht basisch. Nebenbei entsteht Teträth  
phenon,  $CO \begin{matrix} C^6H^4N(C^2H^5)^2 \\ C^6H^4N(C^2H^5)^2 \end{matrix}$ , kleine Blättchen  
basisch. Chloroplatinat,  $C^{21}H^{28}N^2O \cdot HCl +$   
färbtes Doppelsalz. (W. Michler u. A. Gradm  
methyldiamidodibenzoylbenzol, Phta  
anilins,  $C^6H^4 \begin{matrix} CO-C^6H^4N(CH^3)^2 \\ CO-C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix}$ , hat O. Fis  
chlorid und Dimethylanilin in Verbindung mit l  
erhalten. Dieses Chlorid krystallisirt aus Chl  
in kleinen Nadeln von grünlich gelbem Glanze  
verbindet es sich. Leitet man HCl-gas in eine  
entsteht ein hygroskopischer Niederschlag der For  
Beide Chloride geben mit  $PtCl^4$  Doppelsalze.  
platinat,  $C^{24}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl + PtCl^4$ ; Gelbr  
tinat,  $C^{24}H^{24}N^2O^2 \cdot 2HCl + PtCl^4$ . Auch mit  
sich die Basis in zwei Verhältnissen. Die Pi  
Vermischen der Lösungen der Chlorhydrate :  
Grünes Pikrat,  $C^{24}H^{24}N^2O^2 + C^6H^2(NO^2)^3O$   
 $C^{24}H^{24}N^2O^2 + 2C^6H^2(NO^2)^3OH$ . — Zinkstaub  
Lösung der Base reducirend ein. Es entsteht  
deren Salze anfangs farblos sind, sich jedoch le  
Salzen oxydiren. Die reducirte Basis bildet  
Ihre Lösung in HCl gibt mit  $PtCl^4$  einen hel  
 $C^6H^4 \begin{matrix} CHOH-C^6H^4N(CH^3)^2HCl \\ CO-C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix} + PtCl^4$ .

A. Baeyer<sup>3)</sup> theilt über **Phtalin und Ph**  
Folgendes mit: Das Phtalein des Phenols bild  
welche nach ihrem optischen Verhalten trik.  
 $HNO^3$  gibt in der Kälte ein Nitroproduct, we  
Salzsäure in ein Amidophtalein verwandel  
hydrat farblose Krystalle darstellt, die sich in N  
Farbe lösen und mit Schwefelsäure auf  $170^\circ$  er  
Alizarin geben. — Tetrabromphenolphta  
entsteht aus Phenolphtalein und überschüssigen

1) Berl. Ber. 9, 1912.

2) Berl. Ber. 9, 1752.

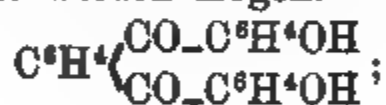
3) Berl. Ber.



mangansaurem Kalium versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stund Eisessig krystallisirt, bildet das Phtalidein, Krystalle des monosymmetrischen Systems; aus kleine, dünne Blättchen. In Kalilauge ist das Farbe löslich und wird durch Säuren in farblos gefällt. In Chlorkalklösung löst es sich mit Verhalten gegen Alkalien und Säuren ist in dem des Phtaleins gerade entgegengesetzt. N staub führen es in Phtalidin über. — Diacetyldein,  $C^{20}H^{12}O^4(C^2H^3O^2)^2$ , kleine Prismen (Schmp.  $109^\circ$ ). Chlorid des Phenolphthalins aus Phenolphthalidein und  $PCl^5$  erhalten, krystallseideglänzenden, asbestartig zusammengewachsen  $156^\circ$ . Tetrabromphenolphthalidein krystallisiert in farblosen, undurchsichtigen Krystallen, die Gibt mit conc. Schwefelsäure auf  $140^\circ$  erhitzt, D chinon. Diacetyltetrabromphenolphthalidein  $(C^2H^3O^2)^2$ , aus Aceton umkrystallisirt schmilzt besteht auch aus dem Oxydationsproduct des Tet

Bringt man zu der violetten Lösung des  $H^2SO^4$  irgend ein Phenol, so geht die Farbe in Wasser fällt dann rothe, amorphe Niederschlagung des Phtalideins gibt mit wässerigem Ammoniak eine unlösliche Verbindung. Ebenso wirkt Ammoniak

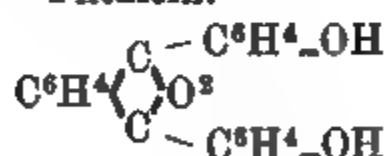
A. B. drückt die Isomerie des Phtaleins u folgende Formeln aus, denen noch die des Phtaleins beigefügt werden mögen.



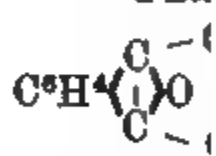
Phtalein.



Phtalein.

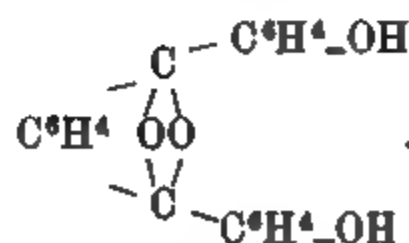


Phtalidein.



Phtalidein.

oder:



Phtalidein.

## Benzhydropol oder Diphenylcarbinol





wieder krystallisirt oder krystallinisch aufläuft die Einwirkung des Ammoniaks leicht bei Ausschluss des Wassers.

Uebergiesst man Chloracetylbenzol mit so beginnt sehr bald die Abscheidung von Isomerisat selbst nach mehrtägigem Stehen nicht sersetzt, dabei hat sich die Masse roth gefärbt von Nebenproducten hinweist. Viel glatter wenn man Chloracetylbenzol in wenig Ammoniakgas einleitet. Es bilden sich zwei isomere Verbindungen  $C^{10}H^{10}O^2Cl$ ; die eine bei  $154^\circ$ . W. St. und L. R. stellt die Formel  $C^6H^5-CO-CH^2-C^6H^4-C$  die Isomerie derselben nach bekannten Graden des Chloracetylbenzols gegen Rhodankalin.

**Benzoylphenol**,  $C^6H^5-CO-C^6H^4-OH$ . W. Stackmann<sup>1)</sup> erhalten, als Sie Phenol (20 Gr.) vermischt, allmählig mit Benzotrichlorid brachten. Anfänglich war die Reaction zu schwach musste sie durch Erwärmen unterstützt werden. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahirt, die erhaltene Lösung alsdann destillirt. Nach der Destillation war, wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen neben Phenol nicht unerhebliche Mengen von p-Tolylphenyläther über; es blieb ein Rückstand aus Eisessig die obengenannte Verbindung. Das Benzoylphenol schmilzt bei  $134^\circ$ , ist leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Eisessig. Aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt in spitzten Prismen; es löst sich in Alkalien, färbt sich durch Säuren wieder gefällt.

**p-Tolylphenylketon** ist nach C. B. Behr und van der Kollarits und Merz<sup>2)</sup> erhalten. Es krystallisirt in hexagonalen und in monoklinen Modificationen. Die hexagonale Modification hatten Behr und van der Kollarits und Merz<sup>3)</sup> erhalten. Die monokline Modification bei  $59$  bis  $60^\circ$ . Die hexagonale Modification durch Schmelzen und Berühren mit einem Krystall in diese letztere überführen. Die umgekehrte Operation ist möglich. Die hexagonale Form stellt als

1) Berl. Ber. 9, 1918.

2) Pogg. Ann. 158, 232.

3) Berl. Ber. 6, 754.

4) Berl.

5) Berl.



welches aus wasser- und alkoholfreiem Aether sehr leicht gut ausgebildeten Krystallen, glasglänzenden Tafeln er Schmp. 91 bis 92°; wird durch siedendes Wasser, Alkohol essig wieder in das Keton zurückverwandelt. (J. Wehner). Das  $\beta$ -Dibenzoylbenzol wird wie die  $\alpha$ -Verbindung die Ausbeute ist jedoch bei weitem geringer, da ein Theil des Kohlenwasserstoffs unter Bildung von  $\text{CO}^2$  zerstört wird. Das  $\beta$ -Keton ist leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Essig. In den drei ersten Lösungsmitteln erhält man es in grossen glatten Tafeln, von schwach gelber Farbe, die häufig tafelförmig aneinander gewachsen sind; Schmp. 145 bis 146°; nicht flüchtig (Zincke). Bei Einwirkung von Natriumamalgame wie von  $\text{PCl}_5$  konnten keine glatten Resultate erhalten werden. Versuche, das  $\beta$ -Keton aus Phtalylchlorid, Benzol und Zinksäure-Anhydrid, Benzol und  $\text{P}^2\text{O}_5$  darzustellen, gaben kein gewünschtes Resultat. Im ersten Falle entstand Anthrachinon, wie es scheint,  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure. Benzylbenzol, Iod und Zink geben hauptsächlich  $\alpha$ -Dibenzylbenzol und nur wenig Benzylbenzol (Wehner).

Ad. Baeyer \*) veröffentlicht in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate der in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten über Fluoresceïn und Phtaleïn-Orcin oder Orcin-phtaleïn. Dieselben ist schon früher berichtet worden 2). Die Abhandlung fällt in folgende Abschnitte: Geschichtliches über Fluoresceïn; Darstellung des Fluoresceïns; Eigenschaften des Fluoresceïns; Constitution des Fluoresceïns; Diacetylfluoresceïn; Monäthylfluoresceïn (hellgelbe Krystalle, Schmp. 155 bis 156°); Diäthylfluoresceïn (hellgelbe Krystalle, Schmp. 157 bis 158°); Chlorid des Fluoresceïns; Reduction dieses Chlorids; 1

$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO-C}^6\text{H}_3(\text{OH})^2 \\ \text{CO-C}^6\text{H}_3(\text{OH})^2 \end{cases}$  (sehr unbeständige Verbindung);

Fluoresceïn; Abspaltung von zwei Moleculen Resorcin aus dem Fluoresceïn (Monoresorcinphtaleïn,  $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO-C}^6\text{H}_3(\text{OH})^2 \\ \text{COOH} \end{cases}$ , nicht

erhalten, grosse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle; Schmp. 200°; für sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht es in Anthrachinon und Phtalsäure über; ebenso liefert es beim Erhitzen Resorcin und Fluoresceïn; schmelzendes Kali spaltet es in Anthrachinon und Phtalsäure resp. deren Zersetzungsproducte); Reduction des Fluoresceïns zu Fluorescin; Verhalten des Fluoresceïns zu Ferridcyan

1) Berl. Ber. 9, 309.

2) Ann. Ch. 183, 1 bis 75.

3) Jahresber. f. r. Ch. 187

1875, 331.



Fr. Krüger <sup>1)</sup> verwendet Fluoresceïn als Indicator bei alkalimetrischen und acidimetrischen Bestimmungen.

C. Forst und Th. Zincke <sup>2)</sup> haben in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate Ihrer Untersuchungen über die Hydrobenzoïne und Stilbenalkohole <sup>3)</sup> zusammengestellt. Es werden beschrieben: Die Hydrobenzoïne aus Bittermandelöl; aus Benzoïn und Benzil; aus Stilbenbromid; die Einwirkung von Silberacetat, von Kaliumacetat und Eisessig, von Kaliumacetat und Alkohol, von Silberbenzoat und von Silberoxalat auf Stilbenbromid; Hydrobenzoïnmonacetat und -diacetat; Hydrobenzoïnmonobenzoat und -dibenzoat; Isohydrobenzoïn, -monacetat und -diacetat, -monobenzoat und dibenzoat. Von Hydrobenzoïn, Hydrobenzoïndiacetat, Isohydrobenzoïn und Isohydrobenzoïndiacetat werden Krystallbeschreibungen (von Bodewig) beigefügt. Ferner enthält die Abhandlung die theoretischen Betrachtungen, welche von den Verff. schon früher mitgetheilt worden waren, zusammengestellt. Als Endresultat der Arbeit kann behauptet werden, »dass sich aus dem Bittermandelöl, dem Benzoïn und dem Stilben nach den bekannten Methoden nur zwei Alkohole erhalten lassen: das Hydrobenzoïn von Zinin und das Isohydrobenzoïn von Fittig und Amman. Aus dem Bittermandelöl entstehen beide gleichzeitig, aus dem Benzoïn entsteht nur Hydrobenzoïn und aus dem Stilbenbromid endlich kann man je nach den Versuchsbedingungen einen Alkohol oder beide erhalten.« »Die Möglichkeit eines Uebergangs von Isohydrobenzoïn in Hydrobenzoïn unterliegt keinem Zweifel.«

Eine Abhandlung von Th. Zincke <sup>4)</sup> enthält sehr interessante Betrachtungen über die Constitution und Umsetzung der Pinakoline und über die Constitution der beiden Hydrobenzoïne. Beide Hydrobenzoïne spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser ab und geben zunächst einen flüssigen und je einen krystallisirbaren Körper. Der flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige Körper entsteht aus beiden Hydrobenzoïnen. Er liefert bei der Oxydation Benzophenon und Th. Z. gibt ihm die Formel  $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^6 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CHO}$ . Der nicht flüchtige, aus Hydrobenzoïn entstehende krystallisirende Körper krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei 131 bis 132° schmelzen; ist in kaltem Alkohol verhältnissmässig schwer,

1) Berl. Ber. 9, 1572.

4) Berl. Ber. 9, 1769.

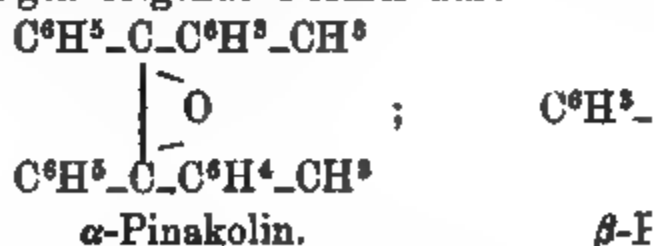
2) Ann. Ch. 182, 246.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 384; 1875, 326; 327.



## Pinakolin.

mit Alkalien oder  $\text{HNO}_3$ : p-Benzoylbenzoëssäure. Nascirender Wasserstoff (Zink und  $\text{HCl}$ ) entzieht dem p-Tolylphenylketon 1 Atom Sauerstoff und es entstehen zwei W. Th. als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin bezeichnet. Das p-Tolylphenylketon bildet sich leicht in berechneter Menge, wenn man mit einer sehr kleinen Menge des Ketons in 75procentigem Alkohol arbeitet und die Wasserstoffentwicklung sorgt. Nachdem man das p-Tolylphenylketon kochen erhalten hat, filtrirt man von den ausfälligen Substanzen ab und krystallisirt dieselben aus Alkohol aus. Man erhält weisse, mikroskopische Nadeln, die bei 20° schmelzen. Uebergiesst man jedoch p-Tolylphenylketon mit Alkohol, setzt Zink und Salzsäure zu und erwärmt, so tritt erst nach längerer Zeit eine sichtbare Reaction ein, das sich bildende  $\beta$ -Pinakolin überzieht die Zinkstücke; man lässt die Reaction einige Tage dauern und krystallisirt das  $\beta$ -Pinakolin in schön ausgebildeten quadratischen Tafeln; Schmp. 130°. Wenn man diese Krystalle trüber und amorph macht, indem man sie in Toluol kocht, sind sie leicht löslich in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Toluol, schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Das  $\alpha$ -Pinakolin lässt sich fast quantitativ in  $\beta$ -Pinacolin beim Kochen mit  $\text{FeCl}_3$  im Wasserbad oder beim Erhitzen mit  $\text{HCl}$  auf 150 bis 160°. Das  $\beta$ -Pinakolin bleibt bei Erhitzen unverändert. Oxydirt man  $\alpha$ -Pinakolin mit  $\text{KMnO}_4$ , so steht sehr glatt p-Tolylphenylketon.  $\beta$ -Pinakolin oxydirt unter gleichen Bedingungen eine Säure,  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}_2$ , darstellt ein weisses, amorphes Pulver. Säure ist nicht krystallisirbar. Erhitzt man die beiden Pinakoline auf 210 bis 220° 7 bis 8 Stunden lang, so zerfallen sie in schneeweissen Kryställchen erscheinender, bei 100° schmelzender Kohlenwasserstoffe  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ . W. Th. beobachtet folgende Formel auf:



Auf die Begründung dieser Formeln sei verwiesen.  
Nach Emil Fischer und Otto Fischer.





## Krystallbeschreibung des Leukaurins vor

## Säuren der Diphenylmethar

F. Roterling und Th. Zincke <sup>1)</sup> theilen über Umwandlung aromatischer Oxy

säuren durch Einwirkung von Natriumamalg Wird  $\beta$ -Benzoylbenzoësäure der Ein dem Wasserstoff, aus Zink und Salzsäure oder unterworfen, so entsteht, im ersten Falle direct. Ansäuren der Reaktionsmasse das Anhydrid benzoësäure,  $C^6H^5-CH-C^6H^5$ . Dasselbe ist in



löslich; in kaltem Alkohol schwer, in heissem löslich; farblose Prismen meist kreuzweise v verdünnter Essigsäure krystallisirt es in aneinan Schmp.  $115^\circ$ ; gibt bei höherer Temperatur ein liches Sublimat, das bei  $115^\circ$  schmilzt; Oxydat zoylbenzoësäure über. Erst beim längeren Erwä Alkalien löst sich das Anhydrid. Ammonia Barytwasser oder Kalkhydrat sowie die fixe lösen nur allmählig. Wurde das Anhydrid (1 so lange auf  $140^\circ$  erhitzt, als noch reichliche fand, so hatte sich Anthrachinon gebild und  $215^\circ$  schmelzende lange, goldgelbe Nadeln bindung beigemenget waren. — Wird  $\beta$ -Be längere Zeit der Einwirkung von Natriumamalg sie in  $\beta$ -Benzylbenzoësäure,  $C^6H^5-CH$  welche aus heissem, verdünntem Weingeist i Nadeln krystallisirt; Schmp.  $114^\circ$ , unzersetzt. hol, Aether, Benzol leicht, in kaltem Was leichter löslich. Bariumsalz,  $+5\frac{1}{2}H^2O$ , Na  $+2H^2O$ , flockiges Pulver, aus Alkohol krystal glänzende Nadeln. Silbersalz, amorpher Ni äther, farblose dicke Flüssigkeit. (F. F Zincke.) <sup>5)</sup>

Benzoylisophtalsäure,  $C^6H^5CO-C^6H^5$   $\begin{array}{l} \text{CC} \\ \text{CO} \end{array}$

becker <sup>4)</sup> durch Oxydation des Benzylisc

1) Ch. Soc. J. [2], 18, 1147.

2) Berl. Ber. 9, 312.

3) Berl. Ber. 9, 681; siehe auch Jahresb.

f. r. Ch.

4) Berl. Ber



(Schmelzpunkt, Wirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°). b) Abhängigkeit der Zersetzung der Chlorhydrate  $C^{10}H^{16}HCl$  durch Wasser bei 100° von der Zeit. c) Diagnose der Chlorhydrate  $C^{10}H^{16}HCl$ .

3) Classification der Kohlenwasserstoffe.  $C^{10}H^{16}$ .

**Terpentinöl.** (G. Papasogli<sup>1)</sup>.) Lässt man Terpentinöl unter öfterem Umschütteln Monate lang mit Natrium in Berührung, so erhält das Natriumsalz einer Säure. Diese, aus dem Bleisalz dargestellt, ist krystallinisch, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich; schmilzt gegen 97°. — Aus Tetrabromtereben,  $C^{10}H^{12}Br^4$ , konnte P. das Brom durch Natrium nicht abscheiden. — Durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorhydrat,  $C^{10}H^{16}HCl$ , bis zu beginnendem Schmelzen wurde die Verbindung  $C^{10}H^{15}Cl HCl$  erhalten. Dieses Chlorhydrat des Monochlorterebens schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei etwa 107°. — Das Bromhydrat,  $C^{10}H^{16} HBr$ , schmilzt bei 80°. — P. ist der Ansicht, dass die Wirkungen des Terpentinöls, welche man bis jetzt als auf Ozonbildung beruhend, betrachtet hat, vielmehr der Bildung von Oxyden des Stickstoffes zuzuschreiben seien. Die Bildung dieser Oxyde werde dadurch begünstigt, dass Stickstoff und Sauerstoff von Terpentinöl in grosser Menge absorbirt werden. Ozon wird durch Terpentinöl zerstört.

Terpentinöl liefert wie das Cymol bei durchgreifender Chlorirung (pag. 106) Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol (G. Ruoff<sup>2)</sup>). Beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre liefert es neben anderen Kohlenwasserstoffen Naphtalin. (G. Schultz<sup>3)</sup>.)

Die Oxydation des Terpentinöls durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Wasser hat Ch. T. Kingzett<sup>4)</sup> von Neuem untersucht und konnte derselbe seine früheren Angaben<sup>5)</sup> durchaus bestätigen. Er stellt ausserdem fest, dass die bei der Oxydation erhaltene wässrige Lösung stark antiseptisch wirkt.

Reinhard von der Velden und E. Baumann<sup>6)</sup> haben constatirt, dass reines Terpentinöl und andere der Klasse der Terpene zugehörigen ätherischen Oele im Organismus keine gepaarte Schwefelsäure erzeugen.

Beim Behandeln des gewöhnlichen Camphers mit einer unzureichenden Menge alkoholischen Kalis erhielt J. de Montgolfier<sup>7)</sup>

1) Gaz. ch. it. 6, 538. Ausz. Berl. Ber. 10, 84.

2) Berl. Ber. 9, 1490.

3) Berl. Ber. 9, 548.

4) Ch. News. 34, 127; 135.

5) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 440; 1875, 400.

6) Berl. Ber. 9, 1746.

7) Bull. soc. chim. 25, 17; Compt. rend. 88, 341; Berl. Ber. 9, 194; 1444.



breiten auf einem Teller und Verdünnen mit Alkohol schieden sich bei 115 bis 116° schmelzende Krystalle eines Chlorhydrats ab, das einen starken Camphergeruch besass. Beim Erhitzen mit Jod bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der durch Oxydation in p-Toluylsäure überführt wurde und wahrscheinlich Cymol war (E. v. Gerichten <sup>1)</sup>).

Das **Cubebenöl** (frisch dargestellt) enthält nach A. Ogliastro <sup>2)</sup>: 1) Eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs,  $C^{10}H^{14}$ . Sdp. 158 bis 163°. Linksdrehend:  $-35^{\circ},5$  in 100 Mm. langer Schicht. 2) Einen Kohlenwasserstoff,  $C^{15}H^{24}$ . Sdp. 264 bis 265°. Linksdrehend ( $-44^{\circ},3$  für 100 Mm.). Sp. Gew. 0,9289 bei 0°. Chlorhydrat,  $C^{15}H^{24} \cdot 2HCl$  krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt gegen 118°, liefert mit Wasser (bei 170 bis 180°) wieder den Kohlenwasserstoff. 3) Einen bei 262 bis 263° siedenden Kohlenwasserstoff weit weniger linksdrehend. Verbindet sich nicht mit HCl. Vielleicht ebenfalls  $C^{15}H^{24}$ .

Victor Meyer und Fr. V. Spitzer <sup>3)</sup> berichteten über einen aus Campherchlorid Jodäthyl und Natrium erhaltenen krystallinischen Kohlenwasserstoff, dem sie den Namen **Aeterpen** und die Formel  $C^{10}H^{16} \cdot C^2H^5$  beileigten. Inzwischen haben jedoch V. Meyer und C. Petri <sup>4)</sup> sowohl wie Fr. V. Spitzer <sup>5)</sup> mitgetheilt, dass das vermeintliche Aeterpen eine krystallinische Modification des Terpens ist, über welche Letzterer weitere Mittheilungen verspricht.

## Campher.

H. Landolt <sup>6)</sup> bestimmte das Rotationsvermögen des reinen **Camphers** zu  $[\alpha]_D = 55^{\circ},6 \pm 0^{\circ},4$ . Es wurden Lösungen von Campher in folgenden Lösungsmitteln untersucht: Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist, Alkohol und stets mehrere verschiedene Concentrationen angewandt. Aus je drei Beobachtungen liessen sich Interpolationsformeln für die Rotation jeder einzelnen Lösung und jeden Verdünnungsgrad berechnen, welche durch Ausdehnung auf solche Lösungen in denen die Menge des Lösungsmittels gleich Null war, also auf reine Substanz die spec. Rotation des reinen Camphers ergaben. Die aus den an Lösungen mit verschiedenem Lösungsmittel beobachteten Zahlen abgeleiteten Werthe der Rotation des reinen Camphers weichen unter einander nur sehr wenig ab, obgleich die Extrapolation nach  $q=0$  (wo  $q$  den

1) Berl. Ber. 9, 258.

4) Berl. Ber. 10, 990.

2) Gaz. ch. it. 5, 467. Ausz. Berl. Ber.

5) Berl. Ber. 10, 1034.

8, 1357.

6) Berl. Ber. 9, 914.

3) Berl. Ber. 9, 877.



**Camphersäuredimethyläther**,  $C^{10}H^{14}(CH^3)_2O^4$ ; aus camphersaurem Silber und Methyljodid, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit; schwerer als Wasser, bei  $268^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedend. **Aethyläther**,  $C^{10}H^{14}(C^2H^5)_2O^4$ , flüssig; spec. Gew. 1,072 bei  $22^\circ$ , 1,070 bei  $25^\circ$ ; scheint sich schon bei Berührung mit Wasser zu zersetzen. Ammoniak verwandelt ihn in Campheramid. Er siedet unter vollständiger Zersetzung, wobei Camphersäure-Anhydrid entsteht, bei  $270$  bis  $280^\circ$ . **Propyläther**,  $C^{10}H^{14}(C^3H^7)_2O^4$ , spec. Gew. 1,058 bei  $24^\circ$ . Siedet nicht constant, Zwischen  $290$  und  $300^\circ$  geht ein wenig einer wasserklaren Flüssigkeit über; auch bildet sich Camphersäure-Anhydrid. Aus reinem Silbersalz und Butyljodid (welchem?) scheint ein saurer Butyläther,  $C^{10}H^{15}(C^4H^9)O^4$ , zu entstehen oder vielleicht ein Gemenge von Camphersäure mit neutralem Butyläther. Versuche zu Darstellung von Amyl- und Octyläther der Camphersäure gaben keine reinen Resultate (Boleslaus Dehmel<sup>1)</sup>.)

V. v. Zepharovich<sup>2)</sup> beschrieb die Krystallform folgender **Campherderivate**. 1) Camphersäure-Anhydrid,  $C^{10}H^{14}O^6$ ; 2) Camphersäure,  $C^{10}H^{16}O^4$ ; 3) Oxycamphoronsäure,  $C^9H^{12}O^6 + H^2O$ ; 4) Indifferente Verbindung,  $C^9H^{12}O^2$ ; 5) Hydrooxycamphoronsäure,  $C^9H^{14}O^6$ ; 6) Pimelinsäure,  $C^7H^{12}O^4$ ; 7) Sulfocamphylsäure,  $C^9H^{16}SO^6 + 2H^2O$ ; 8) sulfocamphylsaures Blei,  $(C^9H^{16}SO^6)_2Pb + 4H^2O$ .<sup>3)</sup> Alle diese Verbindungen sind aus dem rechtsdrehenden Laurineencampher dargestellt. Die Krystalle der Verbindungen 2—7 sind monoklin und triklin, aber ungeachtet des differenten Krystallisationstypus goniometrisch verwandt. Die Oxycamphoronsäure ist dimorph, in beiden Formen monoklin; krystallographisch schliessen sich zunächst an: die Camphersäure,  $C^{10}H^{16}O^4$  und die indifferente Verbindung  $C^9H^{12}O^2$ , es folgen dann die triklone Hydrooxycamphoronsäure und die sich am meisten von den früheren entfernende Pimelinsäure. Das Camphersäure-Anhydrid krystallisirt rhombisch und ist daher morphologisch geschieden von der in chemischer Hinsicht ihm nahestehenden monoklinen Camphersäure. Die Formen beider Säuren haben aber mehrere nahe an  $60^\circ$  liegende Kanten gemein. Die triklone Sulfocamphylsäure und das rhombische Bleisalz derselben stehen krystallographisch wie chemisch entfernt von den andern.

1) Inaugural-Dissertation, Breslau 1876; diese Dissertation enthält in ihrem Eingange eine sehr reichhaltige Zusammenstellung der Literatur über

Camphersäure und ihre Derivate.

2) Wien. Ber. 73, II, Januar 1876.

3) Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1873, 158; 364; 366; 367 und 1874, 442.





## Naphtalingruppe.

### Kohlenwasserstoffe der Naphtali

Eine ausführliche Abhandlung von C. Liet die Zusammenstellung mehrerer im Verein mit ausgeführten Untersuchungen über Naphtalinde zum Theil schon früher berichtet wurde<sup>2)</sup>. Ue mann's Untersuchungen sich ergebenden theore ist theils schon in früheren Jahresberichten in mung etc. berichtet worden, theils wird diess in vollständig werden. Einige neue Versuche von von W. Hammerschlag<sup>4)</sup> sind in diesem B fenden Stellen beschrieben.

Naphtalin hat G. Schultz<sup>3)</sup> erhalten als durch eine glühende Röhre leitete. Dass Napht Wasser etwas löslich sei, beweist Sidney Lu zeigt, dass der Siedepunkt eines Wassers, welch Naphtalin gekocht und nachher erkalten gelassen war, um 0,5° höher liegt als der Siedepunkt r sonst gleichen Bedingungen.

F. Wreden und Znatowicz<sup>7)</sup> haben aus wasserstoff Hexahydrocymol,  $C^{10}H^{20}$  bereitet. Ar beiden gleichen Autoren<sup>8)</sup> Naphtalin erhalten, von Isobutylbenzol (dessen Darstellung beschriebitztes Bleioxyd leiteten. An dieser Stelle werde ducte von HJ auf Naphtalin genannt Hexa-naphtalin,  $C^{10}H^{14}$  und  $C^{10}H^{16}$ . Sie stellen sammen.

$C^{10}H^{10}$ (Berthelot's Dihydronaphtalin)	Spec. Gew.
$C^{10}H^{12}$	» »
$C^{10}H^{14}$	» »
$C^{10}H^{16}$	» »
$C^{10}H^{18}$	» »
$C^{10}H^{20}$	» »

Naphtalin [resp. Perchlornaphtalin, desse liegt, nicht bei 135° (nach Berthelot und Jungfle

1) Ann. Ch. 188, 225.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 1874 und 1875.

3) Ann. Ch. 188, 267; Berl. Ber. 9, 499.

4) Ann. Ch. 189, 272; Berl. Ber. 9, 338.

5) Berl. Ber. 9,

6) Ch. News. 8

7) Berl. Ber. 9,

8) Berl. Ber. 9

Stelle steht



**Die**  
 aus Nit  
 aus  $\alpha$ -N  
 aus Pir  
 naphtali  
 $\gamma$ -Dichl  
 Nitronap  
 $\beta$ -Trichl  
 (P. T. C  
 stallisirt  
 Nadeln.  
 $\alpha$ -Naph  
 Chlorid  
 Alkohol  
 entsteht  
 Ebert u  
 chlorn  
 nitronap  
 rhomboë  
 duct zu  
 Nitro- $\beta$ -  
 48°; Na  
**Tri**  
 und  $\gamma$ -T  
 naphtali  
 schmolze  
 $\gamma$ -Verb.  
 $\delta$ -Tric  
 und PC  
 Es kryst  
 Alkohol  
 duct no  
 Atterb  
 $\gamma$ -T  
 erhalten  
 bei Einv  
 deln.

- 
- 1) Berl. I
  - 2) ib.
  - 3) Bull. s
  - 4) Berl. I
  - 5) Bull. s
  - 6) Berl. I



**naphtylamin**,  $C^{10}H^8ClNH^2$ ,  
Reduction des Nitro- $\gamma$ -dichlornaphtalins  
als Chlorostannat erhalten. Es bildet  
Flocken; Schmp. 93 bis 94°. Chlorhydrat  
lange, schöne Prismen. Saures Sulfat  
liche Blättchen. Chlorostannat, C  
stallblättchen. Gibt bei trockener De  
 $\alpha$ -Naphtylamin.

**Dinaphtylnitrosamin**,  $(C^{10}H^7)^2NI$   
durch Einwirkung von  $C^7H^5NO^2$  auf I  
Prismen erhalten. Gibt mit  $SO^4H^2$  ein

**Trinaphtylendiamin**,  $C^{30}H^{18}N^2$ ,  
und H. Wichelhaus<sup>5)</sup> beim Erhitzen  
mit Nitronaphtalin<sup>4)</sup> während 3 bis  
Rohr auf 190 bis 220°. Die Base stellt  
Pulver dar, welches unlöslich in Wasser  
Chloroform und warmem Benzol mit  
an der Luft erhitzt, beginnt es sich zu  
hydrat.

**$\alpha$ -Naphtalinsulfonsäure**,  $C^{10}H^7SO$   
dem Chlorid der  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure  
Chlorid in absolut ätherischer Lösung  
delte. Sie bildet schöne, weisse, glänzende  
hoher Temperatur; löst sich nur wenig  
in reinem Wasser, mässig in Alkohol und  
mit verd. HCl bei 180° Naphtalin und  
eine bromhaltige Säure. Kaliumsalz  
Schüppchen. Bariumsalz +  $\frac{1}{2}H^2O$ ,  
salz +  $H^2O$ , dem vorigen ähnlich. Si

**$\beta$ -Naphtalinsulfonsäure**, wie  
sulfosäure erhalten, bildet ein weisses,  
Schmp. 105°; erstarrt bei 84 bis 86°.  
Gibt bei 150° damit Naphtalin und  $SO$   
glänzende Schüppchen. Bariumsalz  
+  $3H^2O$ , krystallinisches Pulver. Mag  
glänzende Schüppchen.

Es wird ferner bemerkt, dass es in  
den beiden isomeren Disulfosäuren Disul

- 
- 1) Berl. Ber. 9, 1731. C  
2) Monit. scient. [3], 6, 269. (J  
3) Berl. Ber. 9, 1107. V  
4) Die Reaction war in der Absicht zu  
ausgeführt worden, eine der Base 5) B



lange,  
82,2'

$\alpha$ -  
glänze  
in H<sup>2</sup>

2  
warzig  
losen,

$\alpha$ -  
krysta  
in pr

farblo  
Platte  
Nadel

ben si  
in 7,1  
Schm,

E  
den si  
Naph

$\alpha$ -  
 $\delta$ -Dicl

$\alpha$ -  
aus C  
bonat

name  
Wasse  
silber

242 b  
A

Dicy  
salze





Nad  
gelb  
sal  
ci u  
pen.  
Tafel  
Nad  
plat  
125,  
 $\beta$ -u  
aus  
mit  
deln  
gut  
zend  
Nad  
(P.

bind  
hitz  
tisch  
und  
darg  
ange

Cle  
Nad  
sem  
Verl  
beht  
schn  
Ch  
(des  
noch  
bei

$\beta$ -N  
—  
1) B  
2) B  
3) B  
4) Z  
5) B



## Säuren der Naphtalingruppe.

Mit Pikrinsäure liefert das Benzylnaphtalol schöne, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

## Säuren der Naphtalingruppe

**Monobrom- $\alpha$ -naphtoësäure**, aus Brom- $\alpha$ -cyannaphtalin durch Erhitzen mit alkoholischer Natronlange auf 140 bis 150° oder aus  $\alpha$ -naphtoësäure beim Erhitzen mit Brom und Wasser, beim Erhitzen in Eisessig und aus  $\alpha$ -naphtoësäurem Silber und Bromkörnern, sublimirt in Nadeln; Schmp. 240 bis 241°. Amorph. Ca-salz  $+1\frac{1}{2}H^2O$ , weisse Krystallkörner; Thln.  $H^2O$  von 20°. Ba-salz  $+3H^2O$ , weisse Nadeln; Thln.  $H^2O$  von 21°. Amid entsteht beim unvollständigen Zerfall des Brom- $\alpha$ -cyannaphtalins mit alkoholischer Kali in Nadeln. Monobrom- $\beta$ -naphtoësäure entsteht durch Erhitzen der entsprechenden Substanz in Nadeln, Schmp. 256°. K-salz amorph. Ca-salz, weisse Warzen; löslich in 5000 Thln.  $H^2O$  von 20°. Ba-salz in Nadeln; löslich in 4300 Thln.  $H^2O$  von 21°. Tribromnaphtoësäure aus  $\beta$ -Naphtoësäure und Brom beim Erhitzen auf 350° neben gebromtem Naphtalin und  $CO^2$ , feines Pulver; Schmp. 269 bis 270°; sublimirt unter theilweiser Zersetzung als Ammoniumsalz, seideglänzende Nadelchen; ebenso Ba-salz, weisses Pulver. Tetrabrom- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphtoësäure aus beiden Naphtoësäuren beim Erhitzen mit 4 Theilen Brom auf 350°.  $\alpha$ -Säure, Krystallkörner; Schmp. 270°.  $\beta$ -Säure, Krystallkörner; Schmp. 256°. Sublimirt in Nadeln unter theilweiser Verkohlungs. Ba-salz weisses Pulver (O. Hausmann <sup>1</sup>).)

**Anhydrid der  $\beta$ -Naphtoësäure**,  $\beta-C^{10}H^7CO$ ,  $\beta-C^{10}H^7CO$  Chlorid und Calcium- $\beta$ -naphtalat, seideglänzende Nadeln; Schmp. 133 bis 134°.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtoësäure-Anhydrid aus  $\alpha$ -Naphtoylchlorid und Kalium- $\beta$ -naphtalat, Nadeln (O. Hausmann <sup>2</sup>).)

**Sulfonaphtoësäuren.** M. Stumpf <sup>3</sup>) hat durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Naphtoësäure drei Säuren erhalten und sind danach die Angaben von Terschall's <sup>4</sup>) zu corrigiren.  $\alpha$ -Sulfonaphtoësäure

1) Berl. Ber. 9, 1517.

2) Berl. Ber. 9, 1513.

3) Dissertation, Tübingen.

4) Jahresber. f. r.



## Anthrachinonderivate.

gestellt, durch Zusatz von Brom (1 Mol.) in C Eis abgekühlten Lösung von reinem Anthracen bildeten sich nach einiger Zeit kleine, weisse des Dibromids, die sich ungemein leicht zers in flachen, langen Prismen, welche rasch gelb bei gewöhnlicher Temperatur schon HBr abg liefert es Anthrachinon. Beim gelinden Erhitze Bromwasserstoff und

Monobromanthracen,  $C^{10}H^9Br$ . D in der Mutterlauge des Dibromids und wird dar des  $CS_2$ , wenn auch nicht ganz rein gewon gelbe Nadeln; Schmp.  $100^\circ$ ; leicht löslich in Be in Alkohol; löst sich in rauchender Schwefe von Wasser zu dieser Lösung fällt ein braun benzolischer Pikrinsäure zusammengebracht git die sublimirtem Alizarin nicht unähnlich ist.

Anthracendichlorid beschreibt W. II. P. al in HCl und Monochloranthracen zerfallend. Monochloranthracens,  $C^{14}H^9Cl$ , gibt er

Dibromanthracen,  $C^{14}H^8Br^2$ , hat O s w Erhitzen von Dibromanthrachinon mit HJ während acht Stunden auf  $150^\circ$  erhalten. W entsteht wahrscheinlich Monobromanthracen. anthracen krystallisirt aus Alkohol in g lelogrammförmigen Tafeln; Schmp.  $190$  bis in Benzol und Alkohol, jedoch leichter als d unverändert in conc.  $H^2SO^4$  zu einer rothbrau bei Oxydation Dibromanthrachinon.

## Anthrachinonderivate

C. Liebermann <sup>1)</sup> hat die Resultate s suchungen über die Anthrachinongruppe Abhandlung zusammengestellt.

A. Henniges <sup>2)</sup> beschreibt mehrere Ver vom Anthrachinon aus Anthracen. Anthra  $PtCl^4$  oder  $CoCl^3$  und Bleichkalk behandelt. Es tiges Product neben viel Anthrachinon. Auc

1) Ann. Ch. 182, 866.

Ch. 1875,

2) Ann. Ch. 183, 145 bis 225; vergl.

Bericht p

Berl. Ber. 5, 868 und Jahresb. f. r. 3) Dingl. pol



das Anthraflavon von Barth und Senhofer <sup>1)</sup> eine Mischung von Anthraflavinsäure <sup>2)</sup> und Isoanthraflavinsäure sei. Indem wir bezüglich der Details der einzelnen auf diese Ergebnisse bezüglichen Versuche auf die Abhandlungen verweisen, beschränken wir uns auf eine Beschreibung der Isoanthraflavinsäure nach Schunk und Roemer, bemerken jedoch, dass diese Autoren in einer neuesten Mittheilung <sup>3)</sup> die Richtigkeit von A. R.'s letzter Annahme Anthraflavon sei eine Mischung von Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure bestreiten und zeigen, dass Anthraflavon in der That eine Mischung ist, als Bestandtheile aber enthalte: Anthraflavinsäure und ein neues Dioxyanthrachinon, welche sich leicht durch Barytwasser oder noch leichter durch Benzol von einander trennen lassen, da das neue Dioxyanthrachinon in Benzol leicht löslich ist. Ausser diesen beiden ist noch ein dritter Körper vorhanden, der sich in conc. Schwefelsäure mit prachtvoll purpurrother Farbe löst. Von Isoanthraflavinsäure findet sich keine Spur. Das neue Dioxyanthrachinon (Metabenzbioxanthrachinon) krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln; Schmp. 291 bis 293°; löslich in Kalilauge mit rein gelber Farbe; leicht löslich in Eisessig; Calciumsalz fast unlöslich. Liefert bei Einwirkung von Kalihydrat einen Farbstoff, von dem es noch nicht sichergestellt ist, wie er sich zum Anthrapurpurin verhält.

Isoanthraflavinsäure,  $C^{14}H^8O^4$ , ist im Rohalizarin enthalten; durch Auskochen desselben mit Kalkwasser werden Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure gelöst. Beide werden durch Barytwasser von einander getrennt. Bildet aus Alkohol krystallisirt goldgelbe, glänzende Blättchen oder lange, gelbe Nadeln, die 1 Mol.  $H^2O$  enthalten. Schmp. über 330°. In Eisessig schwerer löslich als in Alkohol, in Benzol, Chloroform und Aether fast unlöslich; in conc. heisser Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich, leicht löslich in Baryt- und in Kalkwasser mit tiefrother Farbe, Bariumsalz ist  $C^{14}H^6BaO^4 + 2H^2O$ . Kohlensäure scheidet aus der Barytlösung die freie Isoanthraflavinsäure ab, beim Kochen bildet sich aber wieder das Bariumsalz. Die Säure ist löslich in alkoholischem Bleiacetat, sublimirt in glänzenden, gelben Nadeln oder Blättern. Tetrabromisoanthraflavinsäure,  $C^{14}H^4Br^4O^4$ , gelbe Nadeln. Diacetylisoanthraflavinsäure,  $C^{14}H^6O^4(C^2H^3O^2)^2$ , blassgelbe unter dem Mikroskop zu erkennende Krystalle; Schmp. über 180° (nach W. H. Perkin). Diäthylisoanthraflavinsäure,  $C^{14}H^6O^4(C^2H^5)^2$ , aus freier Säure, Natronlauge und Jodäthyl, lange, hellgelbe Nadeln; Schmp. 193 bis 194°. Lösung in

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 388.

3) Berl. Ber. 10, 1225.

2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 391.





schimmerten. In Wasser, Alkohol, Aether war der Körper leicht löslich; er färbt Wasser. Formel,  $C^{14}H^6(NO^2)^2O^4$ . Schmp. und Eigenschaften mit denen des Dinitropurpuroxanthins übereinstimmend.

**Anthraxanthinsäure** (siehe oben pag. 337) 1). E. Ullrich und H. v. Perger folgten der Darstellung nach, welche aus wässrigem Alkohol ohne Krystallwasser. Die Säure ist selbst bei Siedehitze schwer; in kaltem Wasser in heissem leichter; krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln; in Benzol unlöslich, in kaltem Barytwasser fast unlöslich, in heissem Barytwasser der Lösung krystallisirt das Bariumsalz. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Salzsäure total zersetzt und gefällt. In kaltem Kaliumcarbonat in heissem noch schwerer. Wird durch Chlorwasserstoff. Die Lösung in Alkalien ist schön gelblich. Die Säure krystallisirt aus verdünnten Lösungen in Nadeln aus. Das Salz in prächtig orange- bis roth gefärbt. Das reine Natriumsalz kann durch Salzsäure erhalten werden. Die Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung in irisirenden gelben Blättchen. Wird durch Salzsäure nicht verändert.

Es sind somit jetzt mit Sicherheit Anthrachinone zu unterscheiden: Alizarin 1), Anthravinsäure 2), Chrysothrin 3), Anthravinsäure, Purpuroxanthin 4) und Anthrachinon (siehe oben pag. 337) 5).

Alizarin lässt sich nach Beobachtung von Berzelius durch salpetrige Säure zu Anthrachinon oxydiren. Salpetrige Dämpfe in eine Lösung des Alizarins geleitet. Zu diesen Versuchen eignen sich auch natürliches Alizarin. Ebenso wird Anthrachinon reducirt. Bei der Reduction des Anthrachinons entstehenproduct Monoxyanthrachinon gebildet. Entstehen von Alizarin aus Purpurin nicht beobachtet.

- |                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| 1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 390.   | bei     |
| 2) ib. 391.                          | säure   |
| 3) ib. 1875, 358.                    | mit     |
| 4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 453.     | logisch |
| 5) Vielleicht reiht sich hieran noch | f. r.   |
| die Frangulinsäure (siehe über diese | 6) Berl |



reicht mit diesem die gleichen Resultate. Flüssigkeit durch sich bildende Essigsäure ist von keinem Einfluss. Auch  $\text{CaCl}^2$  und wenden, doch lässt sich dann das Färben schöpfen, da die freiwerdende Salzsäure oder hindert.

G. Witz<sup>1)</sup> beschreibt ein Verfahren Alizarin und Purpurin-farben auf Ba beruht, dass Alizarin-farben auf Baumwolle verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat farben nicht.

**Flavopurpurin**,  $\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^5$ , nennen E. Sc ein neues Isomeres des Purpurins, welches Anthraflavinsäure mit KOH oder beim Erhitzen unter Druck entsteht. Goldgelbe Nadeln, auch in kaltem Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether; conc. Schwefelsäure löst Kalilauge mit Purpurfarbe; Baryt löst selbst  $\text{NH}^3$  und  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  lösen mit gelbrother Farbe Nadeln. Alkalische Lösung gibt zwei Absorptionen: Roth als beim Alizarin und einen breiten Streifen Purpurin entsteht aus Isoanthraflavinsäure. Rosenstiehl<sup>2)</sup> macht hiezu die Bemerkung, dass Anthrachinone identisch seien mit denen, die durch die Reduktion des Anthraflavons schon beobachtet haben. Er hat den Schluss gezogen habe, dass das Anthraflavon was durch eine Zerlegung des Anthraflavons in Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, ist die neueste Mittheilung von Schunk und

**Triacetyloxychrysazin**,  $\text{C}^{14}\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$  Nadeln; Schmp. 192 bis 193°. **Triacetyl-purpurin**, schmilzt bei 190 bis 193°. (C. Giesel<sup>4)</sup>.)

Durch Kochen von **Pseudopurpurin** Rosenstiehl<sup>5)</sup> neben Purpurin eine da Purpurin-e erhalten. Die letztere Substanz in geringer Menge. Sie bildet ein leichtes, orangefarbenes Pulver, das bei 180° zu schmelzen anfängt und bei hohem Druck theilweiser Zerstörung sublimirt. Sie ist in Wasser unlöslich.

1) Muster-Zeitung 24, 348; C.Bl. 1875, 1894;  
784; Z. anal. Ch. 15, 354. 4) Berl. B.  
2) Berl. Ber. 9, 678. 5) Compt.  
3) Berl. Ber. 9, 946; Compt. rend. 82, 1808.



auf  
aus  
fest  
Tri  
der  
und  
Zin

Per

eine  
sch  
von  
sied  
wer  
hiel  
Mis  
Gew  
ise  
siq  
e

nt  
rtz  
enc

och

—

g  
l  
3  
al  
E  
k  
D  
se  
de



## Ortsl

(Benz  
mässig

]  
forme  
zu de  
schlöß  
kulés  
währ  
dageg  
nisse  
sich  
geleit  
]

4  
1  
A.

sich  
bei d  
2 : 3  
Prism  
sich  
dene  
erhell  
an 5

---

1) Ber  
2) Der





Ne  
da  
fer  
die  
iso  
ke  
sa  
im  
wa  
de  
stä  
de  
lei

Be  
sto  
ha  
Da  
ato  
stä  
nic

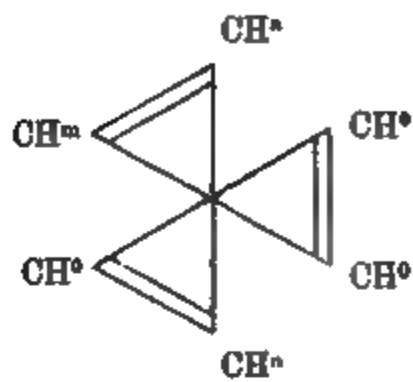
C<sup>6</sup>  
wa  
Sa  
de

Ga  
Ph  
Ph

we  
du  
ein



Anders gestaltet sich die Sache, wenn u die Bindung für die Isomerie massgebend sein Hübner durch die schon früher erwähnte Benz ung zu bringen sucht.



Hier soll der U vate auf der vers vertretenen Wass dies kann geschehe

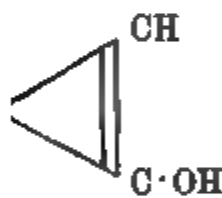
1) durch einfache  $\text{CH}^n$ ,

2) durch doppel  $\text{CH}^m$ ,

3) durch keine unmittelbare Bindung (C

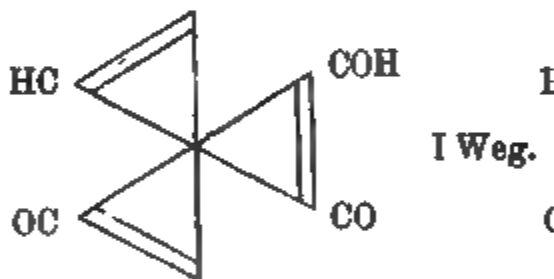
Diese beiden Formeln genügen nach Hüb stellung aller bekannten Eigenschaften des B so lange nicht nachgewiesen ist, dass es 2 P atome gibt. Mit der letzteren Formel erklär die Carstanjen'sche Beobachtung, ohne die Wasserstoffatomen zu machen.

$\text{C} \cdot \text{C}^a\text{H}^7$



Thymol.

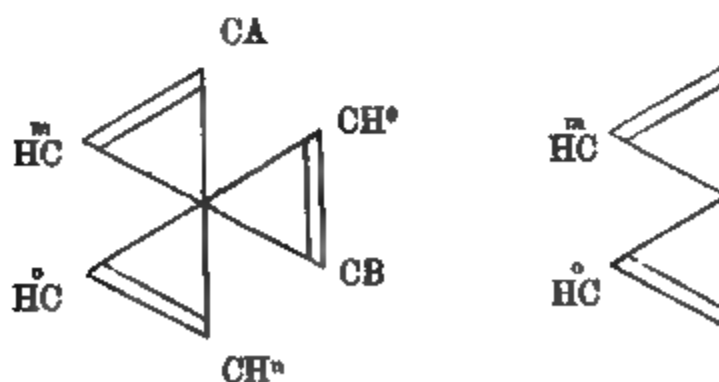
$\text{C} \cdot \text{C}^a\text{H}^7$



Oxythymol

I Weg.

A. Ladenburg <sup>1)</sup> wendet sich nochr fassung des Benzols, er weist darauf hin, d sprüchen führen muss. Nach Hübner müs Formeln ausgedrückten Derivate identisch sei

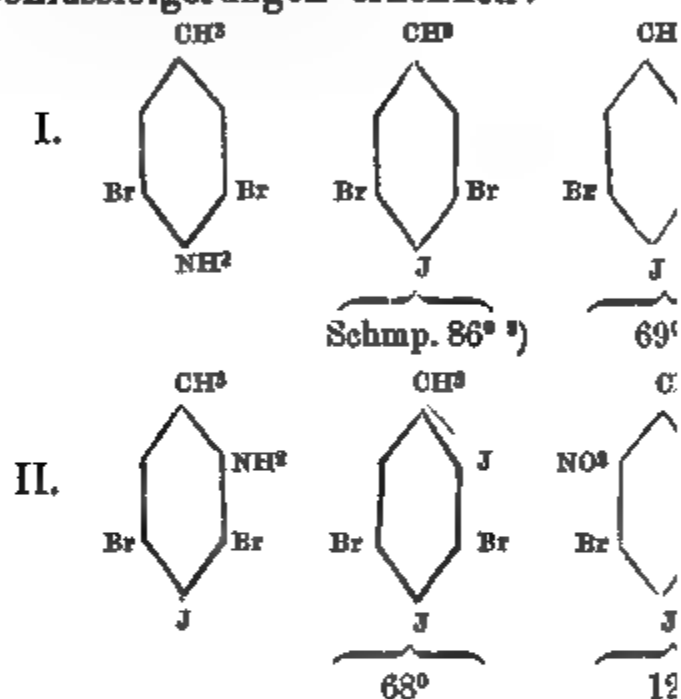


1) Berl. Ber. 9, 868.



auch in der Orthostellung zwei sich (2 und 6) vorhanden sind <sup>1)</sup>).

Wroblesky benutzt hierzu das Stellung  $\begin{matrix} \text{CH}^3 & \text{Br} & \text{NH}^2 & \text{Br} \\ 1. & 3. & 4. & 5. \end{matrix}$  entspr wurde durch Jod ersetzt ( $\text{C}^7\text{H}^5\text{Br}^2\text{J}$ ),  $\text{Br}^2\text{JNO}^2$ ), dann amidirt ( $\text{C}^7\text{H}^4\text{Br}^2\text{JN}$  H substituiert. (Einwirkung von o-Toluidin. Ferner wurde die erw in  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Br}^2\text{J}^2$  verwandelt, nitriert, am Natriumamalgam das Halogen entfernt erhalten. Die folgende Zusammenstellung Schlussfolgerungen erkennen:



Ueber die Existenz von mehr nach F. Fittica <sup>3)</sup> eine weitere M wegs die wünschenswerthe Klarheit Früher (d. Bericht 1875. 368) hat benzoësäuren angenommen: die eine d und ein Reductionsproduct von d scheint ihm jetzt keine Nitrobenzoës phenylreihe anzugehören, so dass es die 4te Säure von 127° Schmelzpunkt schmelzende Amidosäure liefert, ha schriebene Säure erhält Fittica bei wieder: lässt er bei der Nitration (E Benzoësäure in ein Gemisch von 2 7

1) Vergl. auch die bezüglichlichen Arbeiten Ladenburg's in den früheren Berichten. 2 3



Wenn sich am Platz 1 eine neutrale, basische oder schwach  
 uppe (re  
 I, so ent  
 als Haupt  
 ner gerin  
 noch nicht  
 rhandens  
 mit Brom  
 st im G  
 $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}^3\text{H}$  ei  
 selben Reagentien  
 von Ortho- und  
 Die Grupper  
 sich, soweit sie s  
 und  $\text{SO}^3\text{H}$ ;  $\text{CH}^3$   
 wie das neutrale  
 Kategorien zu sta  
 Die Verhältn

---

An Platz 1  
 befindliche Atome  
 reap. Atomgruppe

---

 $\text{CH}^3$ 

Cl

Br

J

 $\text{NH}^2$ 

OH

 $\text{NO}^2$  $\text{COOH}^1)$  $\text{SO}^3\text{H}^1)$  $\text{CH}^3\text{—COOH}$  $\text{CH}^3\text{—CH}^3\text{—COOH}$  $\text{CH=CH—COOH}$  $\text{CO—CH}^3$  $\text{CO—H}$ 

CN

 $\text{SO}^2\text{—C}^6\text{H}^5$  $\text{C}^6\text{H}^5$ 


---

1) Hier findet sich  
 fehler).









hitzt, gab o-Amidobenzolsulf  
 der  $\text{SO}^3\text{H}$  und  $\text{NH}^2$  nachgew  
 dann durch Ueberführung  
 durch Br) ermittelt; es resu

Ferner wurde aus der  
 koholischem Ammoniak die en  
 $\text{SO}^3\text{H}$   $\text{NH}^2$   $\text{NO}^2$

1. 3. 6 .

Die o-Brombenzola  
 untersucht worden. Mit Br  
 bromsäuren, von denen die

spricht (Schmp. des Chlorür  
 sigem Brom entstehen gleic  
 näher untersucht werden m

Die Einwirkung von Bro  
 ber hat H. Limpricht <sup>1)</sup> st

säure.  $\text{SO}^3$  Br Br (beid  
 1. 3. 6

bildet sich auch die Säure

Letztere entsteht auch bei  
 benzolsulfos. Silber; mit N  
 handeln des Silbersalzes mi  
 sind die Stellungen noch ni

Aus dem symmetrischen  
 die zugehörige Sulfosäure da  
 durch  $\text{SO}^3\text{H}$  Br Br Br  
 1. 2. 4. 6

handeln mit  $\text{NO}^3\text{H}$  geht d  
 Stellung durch  $\text{SO}^3\text{H}$  Br N  
 1. 2. 3

amidiren und gibt  $\text{SO}^3\text{H}$  1  
 1.

durch Brom ersetzt werden

säure muss natürlich  $\text{SO}^3\text{H}$   
 1.

ist diese Säure identisch mi

würde aber dessen Amidotrib

1) Ann. Ch. 181, 203. Berl. Ber. 9

2) Berl. Ber. 9, 1859.



Als Ausgangspunkt wurde die p-Amidobenzolsulfosäure entstellung dieser Säure ist

von mehr Brom unter Elimination anilin

Mit Hülfe der Diazoverbindung gestellt:

1) Dibrombenzolsulfosäure

2) Tribrombenzolsulfosäure

Die Dibrombenzolsulfosäure der folgenden Stellung:

lung ergibt sich daraus, dass die Dibrom-p-amidobenzolsulfosäure Säure ausgeschlossen ist.

Die erwähnte Nitrosäure und das  $\text{NH}_2$  durch Br ersetzt

Die oben erwähnte Tribrom

lässt sich nitriren und gibt

Amidosäure

säure:

Auch die m-Amidobenzosäure von H. Beckurts<sup>1)</sup> unterst Brom eine Di- und Tribromsäure (als 3 Mol.) aber kein Tribrom-brom-m-amidobenzolsulfosäure untersucht worden; die Tribrom

1) Ann. Ch. 181, 209. Berl. Ber. 9, 2) Chlor verhielt sich ebenso und li









**Triderivate.**

**Chlornitraniline** sind von F. Beilstein und A. Kurbatow<sup>1)</sup> in verschiedene Derivate übergeführt worden. Aus p-Chloracetanilid entsteht durch Nitriren und nacheriges Verseifen das o-Nitro-p-chloranilin =  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 4. & 2 \end{matrix}$  (Schmp. 115°). Mit salpetriger Säure und Alkohol liefert es m-Nitrochlorbenzol. Aus o-Chloranilin entstehen in derselben Weise 2 Nitroderivate: m-Nitro-o-Chloranilin (Schmp. 117 bis 128°) =  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 2. & 5 \end{matrix}$ , welches mit salpetriger Säure und Alkohol p-Chlornitrobenzol lieferte; ferner p-Nitro-o-Chloranilin =  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$  (nicht absolut rein erhalten), welches m-Chlornitrobenzol lieferte. Das m-Chloranilin liefert ebenfalls 2 Nitroderivate: o-Nitro-m-Chloranilin =  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 3. & 6 \end{matrix}$  (Schmp. 124 bis 125°), p-Chlornitrobenzol gebend; ferner p-Nitro-m-Chloranilin =  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 3. & 4 \end{matrix}$  (Schmp. 156 bis 157°), welches sich in o-Nitrochlorbenzol (32,5° Schmp.) überführen liess<sup>2)</sup>.

Auch aus den nitrierten Dichlorbenzolen haben dieselben Forscher Chlornitraniline dargestellt. Aus nitriertem p-Dichlorbenzol entsteht das schon oben erwähnte Chlornitroanilin  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 4. & 2 \end{matrix}$ . Aus Nitro-o-dichlorbenzol (43°) entsteht mit alkoholischem Ammoniak ein bei 104 bis 105° schmelzendes Nitrochloranilin, welches sich in m-Chlorbenzol überführen lässt und daher =  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 2. & 4 \end{matrix}$  oder  $\begin{matrix} \text{NH}^2 & \text{Cl} & \text{NO}^2 \\ 1. & 2. & 6 \end{matrix}$  sein muss. Nitro-m-Dichlorbenzol (33°) gibt auf dieselbe Weise das oben beschriebene o-Nitro-m-Chloranilin (124 bis 125°). Beilstein und Kurbatow machen dann noch aufmerksam darauf, dass bei der Bildung obiger Triderivate ausnahmslos drei unsymmetrische Wasserstoffatome im Benzol vertreten würden.

1) Ann. Ch. 182, 94. Berl. Ber. 9, 633; vergl. auch dens. Bericht 1874, 277.

2) Jungfleisch hat für das o-Chlornitrobenzol den Schmelzp. zu 15° angegeben.



aus früherer Zeit nur eine Notiz von R. Kade <sup>1)</sup> vor. Dieser hat durch Schmelzen der Disulfosäure des Dibenzyls als Endproduct der Reaction p-Oxybenzoëssäure erhalten (als Zwischenproducte entstehen Oxydibenzylsulfosäure und Dioxydibenzyl); die SO<sup>3</sup>Hgruppen müssen demnach in beiden Benzolkernen stehen und zwar in der Parastellung, wenn man den Gruppen CH<sup>3</sup> die Stellung 1 gibt.

W. Leppert <sup>2)</sup> hat jetzt in analoger Weise die beiden isomeren Dinitroderivate, sowie das Mono- und Dibromdibenzyl, welche früher von Stelling und Fittig <sup>3)</sup> dargestellt worden sind, in Bezug auf Stellung untersucht; dieselben wurden durch Oxydation in substituirte Benzoëssäuren übergeführt.

Das Dinitrodibenzyl (Schmp. 178°; Fittig und Stelling 166 bis 167°) gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig nur p-Nitrobenzoëssäure (50 % der berechneten Menge); die Nitrogruppen nehmen also dieselbe Stellung (Para) ein, wie die Sulfo-Gruppe in der Disulfosäure und dieselbe Stellung muss auch der daraus dargestellten Amidoverbindung zukommen. Das Isodinitrodibenzyl (Schmp. 74 bis 75°), liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ebenfalls als einziges Product p-Nitrobenzoëssäure doch nur 30 %, woraus Leppert den Schluss zieht, dass eine NO<sup>2</sup>gruppe in der p-Stellung, die andere in der o-Stellung sich befindet; bei der Oxydation würde dann der Kern mit der o-Gruppe vollständig verbrannt werden. Das Dibromdibenzyl (Schmp. 114 bis 115°) entspricht der Dinitroverbindung, es geht glatt in p-Brombenzoëssäure (60 bis 70 %) über; das Monobromdibenzyl enthält ebenfalls das eine Br-atom an 4, da es durch Zufuhr von Brom glatt in das Dibromdibenzyl mit der doppelten Parastellung übergeht.

### Naphtalin.

Ueber Naphtalinderivate sind verschiedene Abhandlungen erschienen, die mehr oder weniger Bezug auf Stellungsfragen nehmen. Soweit es möglich war, sind dieselben hier berücksichtigt worden. Das Thatsächliche ist jedoch bei dem Naphtalin nachzusehen.

**Constitution.** F. Wreden <sup>4)</sup> verwirft die bis jetzt gebrauchte symmetrische Naphtalinformel und will sie durch die folgende ersetzt wissen:

1) Ders. Ber. 1874. 421.

2) Berl. Ber. 9, 14.

3) Ann. Ch. 187, 257.

4) Berl. Ber. 9, 590.



**Monoderivate.** Ditalins ist um die beiden aus den Chloriden der  $\alpha$ - sind, vermehrt worden.

**Mono-, Di- und Tri-** in Gemeinschaft mit Se Naphtalinderivate jetzt zwecken einerseits auch säure zu  $\beta$ -Derivaten de eine genauere Untersue für den Ort im Naphta zeichnet wurde.

Die in Gemeinschaft bereits in diesem Bericht Uebersichtlichkeit wegen

Beim Nitriren der bindung entstehen zwei nicht trennen lassen (S dieses Gemisch in grösserem naphtylamin, in kleiner Verbindung ( $\beta$ ) die nicht  $\alpha$ -Verbindung gibt durch sie enthält demnach NC

Die zweite Verbindung naphthalin überführen.

Durch Reduction d haltenden Nitroacetnaph diamin, welches verschiedene  $\beta$ -Dinitronaphtalin erhalten dass es sehr leicht in N

Bei längerem Kochen gemisch zwei Nitronaphtal bereits von Andreoni erhalten wurde, während  $\alpha$ -Nitronaphtol lässt sich in Verbindung in Naphtoch nicht; bei der Oxydation Säure. Beim weiteren N

1) Berl. Ber. 9, 1500.

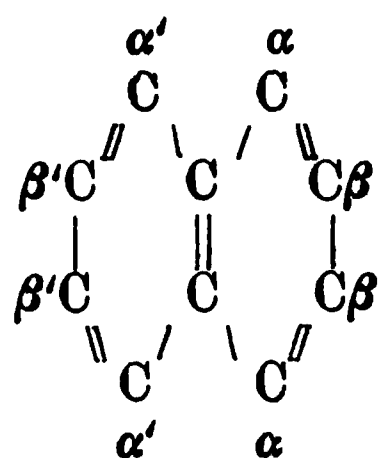
2) Ann. Ch. 188, 225.

3) Neben diesen beiden Verbindungen bildet sich dritte, welche bei 190° sc



$\overset{\alpha}{=}\overset{\beta}{\text{NO}^2}\overset{\alpha}{\text{NO}^2}\text{NHC}^2\text{H}^3\text{O}$  sein muss, da es beim Behandeln mit Kali das  $\alpha$ -Dinitronaphtol liefert. Es wurde in das Dinitronaphtylamin übergeführt und aus letzterem das  $\text{NH}^2$  eliminirt. Das erhaltene  $\alpha$ - $\beta$ -Dinitronaphtalin schmilzt bei  $144^\circ$  und ist verschieden von den beiden bis jetzt bekannten.

Lieberman führt dann weiter aus, dass bei Zugrundelegung der bekannten Naphtalinformel die  $\alpha\alpha$ -Stellung nur 1. 4 oder 2. 3 sein könne und dass sich daher, wenn dem Naphtochinon dieselbe Stellung beigelegt würde wie dem Benzochinon, das folgende Naphtalinschema ergeben würde:



Weitere in Gemeinschaft mit Fr. Palm <sup>1)</sup> ausgeführte Versuche beziehen sich auf das  $\beta$ -Naphtylamin <sup>2)</sup>, welches in andere  $\beta$ -Derivate übergeführt worden ist. Es wurde zuerst in die Diazoverbindung verwandelt und aus dieser dann das entsprechende Naphtol, sowie das Chlor- und Bromderivat dargestellt.

Lieberman gibt bei dieser Gelegenheit eine Zusammenstellung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe, welche hier folgt:

	$\alpha$ -Reihe.	$\beta$ -Reihe.
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Cl}$	flüssig	$61^\circ$ <sup>3)</sup>
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Br}$	flüssig	$69^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{CN}$	$37^\circ$	$66^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OH}$	$94^\circ$	$122^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OC}^2\text{H}^5$	flüssig	$33^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$	flüssig	$60^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{SH}$	flüssig	$137^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{ONH}^2$	$50^\circ$	$112^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NHC}^2\text{H}^3\text{O}$	$159^\circ$	$132^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{CO}^2\text{H}$	$161^\circ$	$181^\circ$

1) Vergl. auch Berl. Ber. 9, 499.

2) Ders. Bericht 1875, 379.

3) Dasselbe Chlornaphtalin hat Rimarenko (Berl. Ber. 9, 663) aus  $\beta$ -Naphtol und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure mit  $\text{PCl}^5$  dargestellt (Schmp.  $56^\circ$ ). Clève

und Juhlin-Dannfelt haben diese Verbindung ebenfalls aus  $\beta$ -Naphtol erhalten (Schmp.  $55,5^\circ$ ); auch aus Sulfonaphtalid kann sie mit  $\text{PCl}^5$  dargestellt werden (Bull. soc. chim. 25, 258).

# Ortbestimmung.

	$\alpha$ -Reihe.	$\beta$ -Reihe.
$C^{10}H^7COCl$	flüssig	43°
$C^{10}H^7CONH^2$	204°	192°
$C^{10}H^7COC^6H^5$	75°	82°
$C^{10}H^7SO^2Cl$	66°	76°.

T. Cleve hat Nitro- und Amidonaphtalinsulfosäuren und Umwandlungsproducte untersucht. Aus  $\alpha$ -Nitronaphtalin wurde Sulfuriren die  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfosäure erhalten <sup>1)</sup>, welche als identisch erwies mit der aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure durch ein darstellbaren; sie wurde in die Amido- und Diazosäure und in das Dioxynaphtalin übergeführt. Letzteres ( $\alpha$ ) ist verschieden dem Hydronaphtochinon und wahrscheinlich in dem von Wichelhaus und Darmstädter <sup>2)</sup> aus der rohen Naphtalinsäure dargestellten Dioxynaphtalin enthalten. Das so dargestellte  $\alpha$ -Dioxynaphtalin hält Cleve <sup>3)</sup> für eine  $\alpha\alpha$ -Verbindung und sollen die beiden  $\alpha$  nicht in demselben Benzolrest stehen, wie bei den von Liebermann dargestellten  $\alpha\alpha$ -Verbindungen der Fall ist. Cleve argumentirt in der folgenden Weise; die Identität des  $\alpha$ -Nitronaphtalin und aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure dargestellten Naphtalinsulfosäure, welche den Ausgangspunkt für das Dioxynaphtalin abgibt, beweist, dass das eine OH in der Stellung dem  $\alpha$ -Naphtalin, das andere der  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure entsprechen. andererseits weiss man, dass  $\alpha$ -Naphtylamin und  $\alpha$ -Naphtalinsäure dieselbe Naphtocarbonsäure liefern; beide OH müssen also an analogen Plätzen stehen. In dem  $\alpha$ -Naphtol soll nun das OH der von der Bindungsstelle entfernteren H-Atome (a, b, c, d) stehen <sup>4)</sup>; für das Dioxyderivat bleiben dann nur die Stellungen: ad ( $a=\beta$ ,  $b=\beta$ ,  $c=\beta'$ ,  $d=\beta'$  in der obigen Naphtalinformel). Dessen fällt a b fort, da es ein Hydrochinon sein müsste und bleibt nur die Wahl zwischen a c und a d. In einer 2ten Mittheilung <sup>5)</sup> berichtet Cleve über weitere, aus  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfosäure dargestellte Derivate. Mit Hülfe der Verbindung wurde die Chlornaphtalinsulfosäure dargestellt und mit  $PCl^5$  in das entsprechende Bichlorid (Schmp. 107°) überführt. Es ist identisch mit dem von Atterberg <sup>6)</sup> durch Einwir-

1. soc. chim. 24, 506. Ders. Bericht 1875, 349.

2. Ch. 152, 306.

3) Cleve's Verbindung kann den Angaben von Mertz und Ebert zufolge ebenfalls nicht rein gewesen sein (Ber. 9, 592).

4) Cleve stützt sich bei dieser durch

Nichts bewiesenen Annahme nur auf Betrachtungen von Wichelhaus über Naphtalinderivate (Ann. Ch. 152, 311). Auch für die Annahme der OHgruppen des Hydronaphtochinons in a b fehlt jeder Beweis.

5) Bull. soc. chim. 26, 540.

6) Dieser Bericht S. 325; 372.



kung von Chlor auf Nitronaphtalin oder von  $\text{PCl}^5$  auf  $\alpha$ -Dinitronaphtalin erhaltenen. Auch die Bromnaphtalinsulfosäure wurde dargestellt und in Chlorbromnaphtalin übergeführt, ebenso ein Bibromnaphtalin (durch Einwirkung von  $\text{PBr}^5$  auf  $\alpha$ -Dinitronaphtalin). Cleve gibt folgende Zusammenstellung von  $\alpha\alpha$ -Derivaten, in welchen er die eingetretenen Elemente resp. Gruppen in den beiden Benzolringen annimmt.

$\alpha \quad \cdot \quad \alpha$

$\gamma$ -Dichlornaphtalin (Atterberg)  $\text{C}^6\text{H}^3\text{ClC}^4\text{H}^3\text{Cl}$  107°.

Chlorbromnaphtalin (Cleve)  $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrC}^4\text{H}^3\text{Cl}$  115°.

Dibromnaphtalin (Jolin)  $\text{C}^6\text{H}^3\text{BrC}^4\text{H}^3\text{Br}$  129°.

$\alpha$ -Dioxynaphtalin (Cleve)  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\text{C}^4\text{H}^3(\text{OH})$ .

$\alpha$ -Dinitronaphtalin (Aguiar)  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)\text{C}^4\text{H}^3(\text{NO}^2)$  216°.

$\alpha$ -Nitronaphtalinsulfosäure  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)\text{C}^4\text{H}^3\text{SO}^3\text{H}$  (Cleve).

$\alpha$ -Amidonaphtalinsulfosäure  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NH}^2)\text{C}^4\text{H}^3\text{SO}^3\text{H}$  (Cleve).

Aus der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure erhielt Cleve<sup>1)</sup> durch Nitriren des Bleisalzes zwei isomere Nitronaphtalinsulfosäuren ( $\beta$  und  $\delta$ ); die  $\beta$ -Säure ist näher untersucht worden; durch Amidiren wurde sie in die  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure, durch Erhitzen mit  $\text{PCl}^5$  in ein Bichlornaphtalin (Schmp. 48°) übergeführt. Die Stellungen dieser Verbindungen sind noch nicht ermittelt worden.

Auch die von Schmidt und Schaal<sup>2)</sup> dargestellte Amidonaphtalinsulfosäure (identisch mit Piria's Naphtionsäure) hat Cleve untersucht; er bezeichnet sie als  $\gamma$ -Amidonaphtalinsulfosäure<sup>3)</sup>. In der ersten Abhandlung<sup>3)</sup> gibt er an, aus der Diazoverbindung durch Ueberführen in die Oxysulfosäure und Schmelzen mit Alkali ein Dioxynaphtalin erhalten zu haben (Schmp. unter 100°), welches die OHgruppen in beiden Benzolresten enthalten soll. Nach einer späteren Mittheilung<sup>4)</sup> scheint dieser Körper unreines  $\alpha$ -Naphtol gewesen zu sein. Ein Versuch, die entsprechende Oxynaphtalinsulfosäure zu erhalten, misslang. Dagegen konnte die  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure mit Hülfe der Diazoverbindung in die entsprechende Chlornaphtalinsulfosäure und diese mit  $\text{PCl}^5$  in Dichlornaphtalin übergeführt werden. Letzteres (Schmp. 67,5°) ist identisch mit dem von Faust und Saame dargestellten  $\beta$ -Dichlornaphtalin, sowie mit dem von Atterberg (siehe unten) aus  $\alpha$ -Nitronaphtol mit  $\text{PCl}^5$  dargestellten. Cleve zählt es in Folge dessen der oben angeführten  $\alpha\alpha$ -Reihe von Liebermann (beide  $\alpha$  in einem Benzolrest) zu. Obige Reihe wird von ihm noch durch die folgenden Verbindungen vermehrt:

1) Bull. soc. chim. 26, 444.

2) Ders. Bericht 1874, 446.

3) Bull. soc. chim. 24, 506.

4) Bull. soc. chim. 26, 241.

Dichlornaphtalin (68°)	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} Cl(\alpha) \\ Cl(\alpha) \end{matrix} \right\}$
Nitrochlornaphtalin (85°)	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} NO^2(\alpha) \\ Cl(\alpha) \end{matrix} \right\}$
Hydronaphtochinon	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} OH(\alpha) \\ OH(\alpha) \end{matrix} \right\}$
Naphtoëssäure	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} CO^2H(\alpha) \\ CO^2H(\alpha) \end{matrix} \right\}$
Naphtolsulfosäure	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} OH(\alpha) \\ SO^2H(\alpha) \end{matrix} \right\}$
Oxynaphtalinsäure	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} OH(\alpha) \\ COOH(\alpha) \end{matrix} \right\}$
Amidonaphtalinsulfosäure	$C^6H^4C^4H^2$	$\left. \begin{matrix} NH^2(\alpha) \\ SO^2H(\alpha) \end{matrix} \right\}$

Endlich sind noch die Untersuchungen von A. Atterberg<sup>1)</sup> zu erwähnen. Durch Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ -Nitronaphtalin nachherige Destillation erhielt er ein Gemenge verschiedener Naphtaline und Nitrochlornaphtaline, aus welchem isolirt wurde: Nitrochlornaphtalin (flüssig, Siedep. 254 bis 255°). Dieses Chlor-  
 1) hielt Atterberg anfangs für verschieden von dem gewöhnlichen, kannte aber später die Identität; beim Nitriren gibt es ein Nitroderivat (Schmp. 85°), welches die  $NO^2$ gruppe in  $\alpha$  enthält, da es beim Reduciren  $\alpha$ -Naphtylamin liefert; bei stärkerem Nitriren entstehen zwei Dinitroderivate ( $\alpha$  und  $\beta$ ). 2) Dichlornaphtalin ( $\gamma$  Schmp. 107°) ein Nitroderivat von 142° Schmp. liefernd. 3) Trichlornaphtaline (Schmp. 103° und 90°). 4) Tetrachlornaphtalin (194° Schmp.).

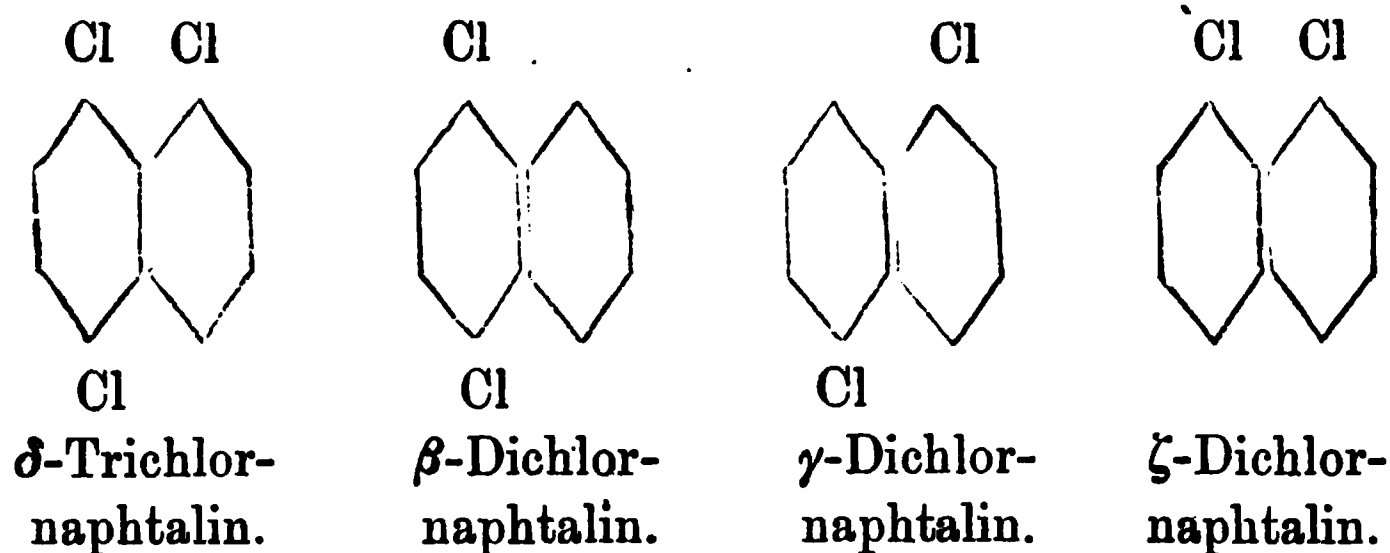
Durch Einwirkung von  $PCl^5$  auf Nitrochlornaphtalin (85°) erhielt Atterberg das  $\beta$ -Dichlornaphtalin von Faust und Saame (Schmp. 68°), letzteres ist demnach eine  $\alpha\alpha$ -Verbindung (vergl. auch

das Nitro- $\gamma$ -Dichlornaphtalin und aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrochlornaphtalin entsteht in derselben Weise ein Trichlornaphtalin (Schmp. 131°);  $\alpha$ -Dinitronaphtalin liefert mit  $PCl^5$  das oben erwähnte  $\gamma$ -Dichlornaphtalin,  $\beta$ -Dinitronaphtalin dagegen das bei 131° schmelzende Trichlornaphtalin neben  $\zeta$ -Dichlornaphtalin<sup>2)</sup> (Schmp. 134°). Das  $\alpha$ -Nitronaphtol endlich liefert  $\beta$ -Dichlornaphtalin. Das Nitronaphtalin gibt bei der Oxydation eine Dichlorphtalsäure.

<sup>1)</sup> Ber. 9, 816; 926; 1187; 1730  
<sup>2)</sup> 134.  
<sup>3)</sup>  $\beta$ - und ein  $\alpha$ -Dichlornaphtalin  
 4) Jeve aus den beiden von Merz

und Ebert dargestellten Disulfosäuren erhalten (Bull. soc. chim. 26, 244).

Aus diesen Resultaten zieht Atterberg folgende auf die Constitution der betreffenden Verbindungen bezüglichen Schlüsse. Er geht von dem  $\gamma$ -Trichlornaphtalin aus; dieses Derivat kann dargestellt werden aus Nitro- $\beta$ - und - $\gamma$ -Dichlornaphtalin und aus  $\beta$ -Dinitronaphtalin. Die drei Clatome müssen sich also in derselben gegenseitigen Stellung befinden, wie die Clatome im  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\zeta$ -Dichlornaphtalin. Das  $\beta$ -Dichlornaphtalin ist nun aus  $\alpha$ -Nitronaphtol (nach Liebermann  $\alpha\alpha$ ) erhalten worden, es enthält daher beide Seitenketten in der  $\alpha$ -Stellung. Das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin muss ebenfalls beide Cl in der  $\alpha$ -Stellung enthalten, da es nach Cleve aus einer Nitrosulfosäure, die ihrerseits aus  $\alpha$ -Nitronaphtalin und aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure dargestellt werden kann, so dass es nachgewiesenermassen drei  $\alpha$ -Stellungen gibt. Das  $\delta$ -Trichlornaphtalin muss seine drei Chlor in der  $\alpha$ -Stellung enthalten; beim Oxydiren gibt es Dichlorphtalsäure. Die Chloratome sind also auf beide Naphtalinhälften vertheilt; dasselbe gilt vom  $\gamma$ - und  $\zeta$ -Dichlornaphtalin, da das  $\beta$ -Dichlornaphtalin dieselbe in einer Hälfte enthält (seines Zusammenhanges mit dem  $\alpha$ -Nitronaphtol wegen). Die folgenden Formeln geben ein Bild dieser Verhältnisse.



Mit diesen Verbindungen stehen dann andere Derivate in naher Beziehung:

Dem  $\delta$ -Trichlornaphtalin entspricht das Nitro- $\beta$ -Dichlornaphtalin ( $92^\circ$ ), das Nitro- $\gamma$ -Dichlornaphtalin ( $142^\circ$ ), das  $\alpha$ -Dinitrochlornaphtalin ( $106^\circ$ ), das  $\beta$ -Dinitronaphtalin ( $180^\circ$ ). .

Dem  $\beta$ -Dichlornaphtalin entsprechen: Nitrochlornaphtalin ( $85^\circ$ ),  $\alpha$ -Nitronaphtol ( $164^\circ$ ),  $\alpha$ -Amidonaphtol,  $\alpha$ -Nitronaphtylamin ( $191^\circ$ ), Naphtylendiamin, Naphtochinon,  $\gamma$ -Amidonaphtalinsulfosäure (nach Cleve).

Dem  $\gamma$ -Dichlornaphtalin entsprechen:  $\alpha$ -Dinitronaphtalin,  $\alpha$ -Di-amidonaphtalin, Dibromnaphtalin ( $129^\circ$ ), Nitroamidonaphtalin ( $119^\circ$ ) und die von Cleve dargestellten Nitro-, Amido- und Chlorsulfosäuren (siehe dessen Tabelle), dem  $\zeta$ -Dichlornaphtalin entspricht bis jetzt nur das  $\beta$ -Dinitronaphtalin.

Atterberg macht dann noch darauf aufmerksam, dass sich

### Ortsbestimmung.

1 Versuch das Vorhandensein von vier  $\alpha$ -Stellungen  
-Monochlornaphtalin liefert nur ein Mononitroderivat,  
itroderivate, die beide in  $\delta$ -Trichlornaphtalin über-  
l, wenn nur 3  $\alpha$ -Stellungen vorhanden wären, nur ein  
sich bilden könne.

---

## Pflanzenstoffe.

### Kohlehydrate <sup>1)</sup>.

**Quercit** liefert nach L. Prunier <sup>2)</sup> bei Reduction mit Jodwasserstoff (vielleicht durch Brenzcatechin) Phenol, Hydrochinon, Chinon und Jodide, die sich durch JH in Hexan überführen lassen. — Chinon und Hydrochinon lassen sich auch durch Oxydation mit  $\text{MnO}^2$  und  $\text{SO}^4\text{H}^2$  erhalten.

Die unter dem Namen **Agar-Agar** aus China in den Handel gebrachte Pflanzengallerte (aus Seealgen, Sphärococcusarten) ist nach E. Reichardt <sup>3)</sup> **Pararabin**. Sie lieferte Pararabinsäure und Pararabinose.

Einfluss des Speichels auf die verschiedenen **Stärkesorten** (A. Dobrowslawin, Leuberg und Georgiewsky <sup>4)</sup>).

Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern. (Jos. Böhm <sup>5)</sup>.)

### Glycoside, Phloroglucide.

Bestandtheile der **Angelicawurzel**. (C. Brimmer <sup>6)</sup>.)

**Apiin**. (E. v. Gerichten <sup>7)</sup>.) G. bestätigt im Wesentlichen die früheren Angaben Lindenborn's <sup>8)</sup>, wonach Apiin aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden kann und durch Säuren in Apigenin und Traubenzucker gespalten wird. Das Apiin  $\text{C}^{27}\text{H}^{32}\text{O}^{16}$  dreht in alkalischer Lösung stark rechts,  $(\alpha)_D^{20} = +173^\circ$ ; Schmp.  $228^\circ$ . Es löst sich in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem, leichter in Alkohol; in Aether ist es unlöslich.

1) Vergl. p. 150.

2) Compt. rend. 82, 1113; 88, 903. Bull. soc. chim. 25, 515. Prunier erinnert daran, dass er auch Einiges über Acetate des Quercits früher publicirt habe, als Homann (Jahresb. f. r. Ch. 1875, 136).

3) Arch. Pharm. [3], 9, 107.

4) Berl. Ber. 9, 76.

5) Berl. Ber. 9, 123.

6) Ann. Ch. 180, 269. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 400.

7) Berl. Ber. 9, 1121.

8) Inaug. Diss. Würzburg 1867. Apiin  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^7$ ; Apigenin  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3$ .

Das Apigenin  $C^{15}H^{10}O^5$  krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, ist schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt bei 292 bis 295° unter theilweiser Zersetzung. — Durch Chromsäuremischung wird Apiin zu  $CH^2O^2$  und  $CO^2$  oxydirt,  $NO^3H$  gab  $C^2O^4H^2$  und Pikrinsäure;  $KOH$  lieferte Phloroglucin und eine Säure, die dann in Protocatechusäure übergeht.

Das Fett des Petersiliensamens stellt weisse, wawellitartige Massen dar, Schmp. 28 bis 29°; lieferte bei Verseifung Glycerin, Ölsäure, Palmitin- und Stearinsäure.

Das bei Darstellung des Terpens<sup>1)</sup> des Samens als Nebenproduct im Destillat erhaltene Apiol (Petersiliencampher) lässt sich, nach E. v. Gerichten<sup>2)</sup>, auch direct aus dem Samen erhalten. Es bildet lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Schmp. 30°; Sdp. ca. 300°. Sp. G. 1,015. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. G. bespricht dann einige Spaltungen, die jedoch noch nicht völlig untersucht sind.

John M. Maisch<sup>3)</sup>, Vorkommen des Arbutins in den Ericaceen (richtiger Vaccineen). Classen's Vaccinin<sup>4)</sup> (aus Vaccinium Vitis idaea) hält M. nicht, wie Classen später annahm, für Arbutin, sondern glaubt es sei chinasaurer Kalk gewesen. — Arbutin liess sich nicht nachweisen in Gaylussacia resinosa Torr. u. Gray (Vaccinium resinum L.), dagegen schien Chinasäure vorhanden zu sein. Durch Destillation des Extracts der Blätter von V. stamineum L. erhielt man Hydrochinon. Dagegen scheint Arbutin in den Ericineen und Pyroleen verbreitet zu sein; so wurde es erhalten aus Epigaea repens L., Gaultheria procumbens L., Arctostaphylos glauca Lindl. und Chinapila (Pyrola) maculata Pursh.

Catechin ist nach C. Etti<sup>5)</sup> eine Verbindung einer vierfach hydrierten Protocatechusäure mit Diphloroglucin;  $C^{19}H^{18}O^8 = C^6H^7(OH)^2CO \cdot C^6H^2(OH)^2O \cdot C^6H^3(OH)^2$ . Er bespricht die Darstellung und Eigenschaften der 4 Anhydride:  $C^{38}H^{34}O^{15}$ ,  $C^{38}H^{32}O^{14}$ ,  $C^{38}H^{30}O^{13}$ ,  $C^{38}H^{28}O^{12}$ . — Bei Einwirkung von Kalilauge in der Siedehitze entsteht eine schwarzbraune Verbindung  $C^{38}H^{26}O^{15}$ , ein Anhydrid des Protocatechusäure-Phloroglucins. Durch Erhitzen derselben entsteht ein anderes Anhydrid  $C^{38}H^{24}O^{14}$ .

Catechin aus Mahagoniholz (Cazeneuve und Latour<sup>6)</sup>).

1) Vergl. pag. 318.

2) Berl. Ber. 9, 1477.

3) Arch. Pharm. [3] 8, 89.

4) Arch. Pharm. [2] 144, 248.

5) Wien. Ber. 74, II, Octoberheft.

6) Arch. Pharm. [3], 8, 558, nach Rápert. d. Pharm. 1875, Nr. 14. p. 419; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 399.

Der Schmelzp. des bei 100° getrockneten Catechins liegt bei 216 bis 217°.

Ueber ein neues, in den Blüthen von *Cichorium Intybus* enthaltenes Glycosid. (R. Nietzki<sup>1)</sup>.) Es krystallisirt in bléndend-weissen, stern- und büschelförmig vereinigten Nadeln; ist unlöslich in Aether, kaum löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heissem Wasser und Alkohol, ausserdem und zwar mit goldgelber Farbe in wässerigem Ammoniak und in Alkalien. Schmilzt bei 215 bis 220° unter Bräunung. Wird durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker und einen zweiten krystallinischen Körper gespalten. Dieser ist farblos und wird durch Alkalien ebenfalls gelb gefärbt. Das Glycosid ist vielleicht  $C^{32}H^{34}O^{19} + 4\frac{1}{2}H^2O$ , das Spaltungsproduct  $C^{20}H^{14}O^9$ . — Auf der Gelbfärbung dieser Verbindungen durch Ammoniak scheint es zu beruhen, dass die blauen Blumen von *Cichoria Intybus* durch Ammoniak (Tabakrauch) grün gefärbt werden.

**Hesperidin.** A. Hilger<sup>2)</sup> und daran anschliessend Ed. Hoffmann<sup>3)</sup> haben das Hesperidin näher untersucht. Zur Darstellung eignet sich am besten *Poma aurantii immatura*. Es krystallisirt aus Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich, leichter löslich in Alkohol und besonders in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Aether, Benzol und Oelen. Säuren spalten das Hesperidin  $C^{22}H^{26}O^{12}$  in Glycose und Hesperetin  $C^{16}H^{14}O^6$ , bei Einwirkung von Alkalien tritt zugleich weitergehende Zersetzung ein, indem Hesperetinsäure  $C^{10}H^{10}O^4$  neben geringen Mengen eines an Zimmtaldehyd erinnernden flüchtigen Körpers entsteht. — Das schön krystallisirende, weisse Hesperetin schmilzt bei 223°; färbt sich mit  $Fe^2Cl^6$  braunroth, hat süssen Geschmack und ist in Alkohol, sowie Aether leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Kochende Kalilauge zerlegt das Hesperetin in Phloroglucin und Hesperetinsäure. — Die gleichfalls krystallinische Hesperetinsäure schmilzt bei 225°, sublimirt bei 223°; dabei zerfällt ein kleiner Theil.  $Fe^2Cl^6$  gibt in wässerigen Lösungen keine Reaction. Das Kalk- und Barytsalz krystallisiren in rhombischen Prismen, das Silbersalz ist in Wasser unlöslich. Schmelzendes Kaliumhydroxyd führt die Hesperetinsäure in Protocatechusäure (neben Essigsäure) über. — Einer Zusammenstellung Ed. Hoffmann's<sup>4)</sup> über Hesperidin und verwandte Körper, entnehmen wir: Hesperidin (Lebreton-Pfeffer), weiss, Schmp. 245°; in fast

1) Arch. Pharm. [3], 8, 327.

3) Berl. Ber. 9, 685.

2) Berl. Ber. 9, 26. N. Rep. Ph. 25, 129.

4) Berl. Ber. 9, 690.

allen Theilen von *Citrus aurantium*, *Limetta*. **Aurantiin** (**Hesperidin** de Vry), citronengelb, Schmp.  $171^{\circ}$ , in den Blüthen von *C. decumana*. **Murrayin** in den Blüthen von *Murraya tica*, Schmp.  $170^{\circ}$  (Blas). **Limonin**, Schmp. nahezu  $245^{\circ}$ , in Samen verschiedener Citrusarten (Weltzien und Bernays).

Auch E. Paternò und G. Briosi<sup>2)</sup> berichten über das Hesperidin. Sie geben den Schmp. zu  $243$  bis  $245^{\circ}$  an.

Beiträge zur Chemie der Eichen-, Weiden- und Ulmenle. (E. Johansen<sup>3)</sup>.) J. stellte die Gerbstoffe der Rinden ihre Salze (auch die Cinchoninsalze) dar und studirte sorgfältig ihre Spaltungen. Er sieht als Spaltungsproduct des aus Eichen-Weidenrinde abgeschiedenen Gerbstoffgemenges das Gallussäureat sowohl, als die Pyrogallussäure auftreten. Sie veranlassen zu Annahme, dass dem Rindengerbstoffe Tannin beigemengt sei, dass dieses in den Rinden präformirt vorkomme, während es der Eichenrinde fast fehlt. — Als Spaltungsproduct des Eichenrindenstoffs erhielt J. den Quercit. Für die quantitative Bestimmung ist sich, dass sich die Metallsalz- und Cinchoninfällungen mit Sicherheit verwenden lassen. Der einzige Weg um approximativ den Werth einer Rinde festzustellen, wäre die Vergleichung mit einer anerkannt guten Gerbrinde. — In der Weidenrinde ist sich Benzohelicin.

Die zuckerige Materie des Süssholzes ist nach Z. Roussin<sup>4)</sup> Ammoniakverbindung des Glycyrrhizins. Das Gl. selbst schmeckt nicht süß; es verhält sich wie eine Säure, die mit den Alkalien süßschmeckende Salze gibt. Diese Salze setzen sich mit Metallsalzen und den Salzen der Alkaloide um. Mit Ammoniak bildet das Gl. zwei Salze, ein basisches Salz und das in der Süssholzwurzel vorkommende Salz (mit halb soviel Ammoniak).

**Glycyrretin.** Das Spaltungsproduct des Glycyrrhizins<sup>5)</sup> erhält, nach P. Weselsky und R. Benedict<sup>5)</sup>, beim Schmelzen mit KOH p-Oxybenzoessäure.

**Hopfengerbsäure** (aus den Zapfen) ist nach C. Etti<sup>6)</sup>  $C^{25}H^{24}O^{15}$ . Bei Wasseraustritt scheint aus ihr das (rothe) Phlobaphen,  $C^{26}H^{26}O^{15}$ , zu entstehen. Dieses wird durch verdünnte Säuren in Phlobaphose und einen neuen zimmtrothen Körper,  $C^{28}H^{26}O^{15}$ , zerfallen. Dieser endlich zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Phloroglucin und Protocatechusäure.

az. ch. it. 6, 169. Berl. Ber. 9, 250.

rech. Pharm. [3] 9, 210.

rech. Pharm. [3] 8, 156 nach Journ.

. Ph. et de Chim. Juli 1875, p. 6.

4) Gorup-Besanez, Ann. Ch. Ph. 118, 236.

5) Berl. Ber. 9, 1158.

6) Ann. Ch. 180, 223.



**Morin, Maclurin, Moringersäure.** J. Löwe <sup>1)</sup> gibt auf Grund neuer Analysen folgende Formeln:

$C^{15}H^{10}O^7$  Morin bei 100° getrocknet.

$C^{15}H^{10}O^7 \cdot H^2O$  Morin durch weingeistige Kalilösung.

$C^{15}H^{10}O^7 \cdot 2H^2O$  Morin neben  $SO^4H^2$  getrocknet.

$C^{15}H^{12}O^8 \cdot PbO$  eigelbes Bleisalz des Morins.

$C^{15}H^{10}O^7 \cdot 2PbO$  orangerotes Bleisalz des Morins.

$C^{15}H^{10}O^7$  Maclurin bei 120 bis 130°.

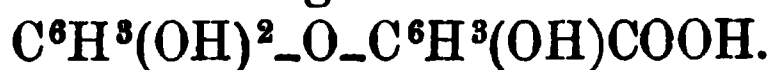
$C^{15}H^{12}O^8$  Maclurin neben  $SO^4H^2$  getrocknet.

$C^{15}H^{10}O^7 \cdot 3PbO$  Bleisalz des Maclurins.

$C^{15}H^{12}O^7$  Moringersäure.

$2(C^{15}H^{12}O^7) \cdot 5PbO$  Bleisalz der Moringersäure.

M. Rothauer <sup>2)</sup> vertheidigt dagegen die alte Formel des Maclurins,  $C^{15}H^{10}O^6 \cdot H^2O$ , bez.  $C^{15}H^{10}O^6$ . 1 Th. Maclurin bedarf bei 14° 190 Th. Wasser zur Lösung <sup>3)</sup>. — Bei der trocknen Destillation des Maclurins wurde nur Brenzcatechin erhalten. — Maclurin wird durch Säuren ( $HCl$ ;  $SO^4H^2$  in zugeschm. Röhren) glatt in Protocatechusäure und Phloroglucin gespalten <sup>4)</sup>. — Machromin <sup>5)</sup> (durch Einwirkung von Zn und  $SO^4H^2$  auf Maclurin erhalten) gibt beim Schmelzen mit  $KOH$ : Protocatechusäure, beim Erhitzen: Brenzcatechin. — R. zeigt, dass Maclurin  $CO^2$  austreibt und gibt ihm die Formel;



**Phloridzin, Phloretin** (J. Löwe <sup>6)</sup>). Dem Phloridzin gibt L. die Formel,  $C^{23}H^{30}O^{14}$ , dem bei 105° geschmolzenen die Formel,  $C^{23}H^{26}O^{12}$ , dem Phloretin:  $C^{17}H^{14}O^6$ . — Phloridzin wird schon beim Erhitzen mit Wasser in Röhren auf 110°, ebenso bei einfachem Erhitzen auf 130° in Traubenzucker und Phloretin gespalten. — Phloretinsäure ist vielleicht  $C^{11}H^{10}O^4$ .

**Saponin** wies R. S. Justice <sup>7)</sup> nach in der Wurzelrinde von *Chionanthus virginica* L.

1) Z. anal. Ch. 14, 117.

2) Inaug.-Dissertation, Tübingen 1876.

3) R. empfiehlt das Maclurin als Material für die Darstellung von Phloroglucin. Das Phloroglucin zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmp. fast vollständig.

4) Phloretin wird analog durch

$SO^4H^2$  in Phloretinsäure und Phloroglucin gespalten. — Gentisin erleidet keine Spaltung.

5) Hlasiwetz, J. pr. Ch. 94, 74.

6) Z. anal. Ch. 15, 28.

7) Arch. Pharm. [3] 8, 280 aus American Journ. of Pharmacy 47, (4) 5, 195.

## Säuren.

**Chrysophansäure.** Das Chrysarobin oder Goa-Pulver, in Goa aus einer Flechte von Mozambique oder aus dem Holz einer Caesalpinie fabricirt, enthält nach Attfield <sup>1)</sup> 80 bis 84 % <sup>2)</sup> Chrysophansäure.

**Meconsäure, Comensäure und Pyromeconsäure.** (E. Ihléé <sup>3)</sup>). Liebig's 3basisches Silbersalz der Meconsäure konnte J. nicht erhalten. Auch die Salze der bei Einwirkung von Wasserstoff entstehenden Hydromeconsäure (v. Korff) stimmten nicht mit den berechneten Formeln überein. — Die Comensäure zerfällt beim Kochen mit  $\text{Ba(OH)}^2$  in Ameisensäure und Kohlensäure; nebenbei entsteht in geringer Menge ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das ammoniakalische Silberlösung reducirt. — Die Pyromeconsäure (durch trockne Destillation der Meconsäure dargestellt) krystallisirt in vierseitigen Säulen. Schmp.  $121,5^\circ$ , Sdp.  $227$  bis  $228^\circ$ . Sublimirt in farblosen Tafelchen, ebenfalls vom Schmp.  $121,5^\circ$ . Sie ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether etwas schwerer, in Benzol und  $\text{CS}^2$  fast unlöslich. Die Lösung röthet Lackmús starck;  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  bewirkt intensiv kirschrothe Färbung. Sie verbindet sich direct mit Alkalien und treibt aus Carbonaten  $\text{CO}^2$  aus, ist also eine wirkliche Säure. Sie ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig. Kaliumsalz,  $\text{C}^5\text{H}^5\text{KO}^3$ , krystallinisch, wenig beständig.

Bariumsalz und Calciumsalz, Nadeln, enthalten 23,2 % Ba und 8,3 % Ca (entsprechend einer Formel  $(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^6)^2\text{Ba}$  und  $(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^6)^2\text{Ca}$ ).

Kupfersalz,  $(\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Cu}$ , grüne Nadeln. — Gegen Reagentien zeigt sich die Pyromeconsäure ziemlich indifferent. Mit  $\text{Ba(OH)}^2$  gekocht, zerfällt sie in dieselben Producte, wie die Comensäure.

Im Milchsaft von *Plumiera acutifolia* Poir. ist nach A. C. Oudemans <sup>4)</sup> nur eine Plumierasäure (Altheer's  $\alpha$ -Plumierasäure) enthalten. —  $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^5$ , krystallinisches Pulver oder Krusten, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, schwer in Chloroform; Aether nimmt sie leicht, aber langsam auf. Schmilzt bei  $139^\circ$ ; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Entwicklung von  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$  und Cinnamylhydrür. Die Säure ist 4atomig-einbasisch, wo l

1) Arch. Pharm. [3] 8, 270; 271.

3) Inaug.-Diss. Strassburg 1876.

2) oder 16 bis 20%? vgl. die erste Abhandlung!

4) Ann. Ch. 181, 154.

$$\text{C}^6\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})^2 \\ \text{CH}^2\text{OH} \\ \text{C}^2\text{H}^2 \cdot \text{COOH} \end{array} \right.$$
 Von Salzen werden beschrieben: Tetrakalium-

plumierat,  $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{K}^4\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ , monoklinisch. Di- und Triam-  
 moniumsalz, ersteres amorph, letzteres klinoëdrisch. Monocal-  
 ciumsalz,  $(\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^5)^2\text{Ca} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ , hexagonale Blättchen. Dical-  
 ciumsalz,  $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{CaO}^5 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ . Rhombisch. Ist im getrockneten  
 Milchsaft enthalten. Tricalciumsalze:  $(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^5)^2\text{Ca}^3 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ ,  
 dicke Prismen und  $(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^5)^2\text{Ca}^3 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ . Disilbersalz,  
 $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Ag}^2\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}$ , weisses krystallinisches Pulver. Trisilbersalz,  
 $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Ag}^3\text{O}^5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ , weisse, concentrisch gruppirte Nadeln. Auch  
 Cadmium- und Kupfersalz. — Bei Oxydation mit chromsaurem  
 Kalium und  $\text{SO}^4\text{H}^2$  entsteht neben  $\text{CH}^2\text{O}^2$  eine aromatische Säure,  
 $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$ , vom Schmp.  $240^\circ$ . In Wasser schwer, in Alkohol und  
 Aether leicht lösliche, sublimirbare klinoëdrische Nadeln. Silber-  
 salze,  $\text{C}^9\text{H}^6\text{Ag}^2\text{O}^4$  und  $\text{C}^9\text{H}^5\text{Ag}^3\text{O}^4$ . — Bei Einwirkung von Natrium-  
 amalgam und Wasser entsteht eine in kaltem Wasser leicht lösliche,  
 Dihydroplumierasäure,  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^5$ . Syrupartige Masse, zu  
 Nadeln erstarrend. — Beim Schmelzen mit KOH entsteht Sa-  
 lycylsäure.

**Santonsäure.** Santonsäureäthyläther (F. Sestini<sup>1)</sup>)  
 $\text{C}^{15}\text{H}^{19}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^4$ , krystallisirt aus Aether in Prismen, die bei  $88$  bis  
 $89^\circ$  schmelzen. Löst sich in kalter Salpetersäure langsam auf und  
 wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden; nach 20 bis  
 30 St. ist ein Theil des Aethers jedoch unter Freiwerden von Santon-  
 säure zersetzt.

Santonsäuremethylläther (S. Cannizzaro<sup>2)</sup>) krystallisirt  
 aus Aether in glänzenden, farblosen Nadeln,  $\text{C}^{15}\text{H}^{19}(\text{CH}^3)\text{O}^4$ ; schmilzt  
 bei  $86^\circ$ .

Santonsäure. Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf  
 Natriumsantonat entsteht nach S. Cannizzaro<sup>3)</sup> das Na-salz  
 der Hydrosantonensäure,  $\text{C}^{15}\text{H}^{22}\text{O}^4$ . Diese krystallisirt aus Aether  
 in farblosen, trimetrischen Krystallen, die bei etwa  $170^\circ$  unter Zer-  
 setzung schmelzen. Sie dreht rechts (für 100 Mm.  $4,5^\circ$ ). Sie zer-  
 setzt in der Wärme die Alkalicarbonate und liefert krystallisirte  
 Salze,  $\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{KO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  und  $\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{NaO}^4 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ . — Acetyl- und  
 Benzoychlorid liefern Acetyl- und Benzoylhydrosanto-  
 nid. Ersteres,  $\text{C}^{15}\text{H}^{19}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{O}^3$ , schmilzt bei  $204,5^\circ$ , letzteres,  
 $\text{C}^{15}\text{H}^{19}(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{O}^3$ , bei  $156$  bis  $157^\circ$ . Beide sind in krystallinisch, in

1) Gaz. ch. it. 6, 148. Ausz. Berl. Ber. 9, 1690.

9, 582.

3) Gaz. ch. it. 6, 341; Ausz. Berl. Ber.

2) Gaz. ch. it. 6, 355. Ausz. Berl. Ber.

9, 1690.

Wasser unlöslich, löslich in Aether. Durch kochendes Wasser werden sie nicht zerlegt, ersteres sogar schwer nur durch Alkalien. Alkoholisches Ammoniak liefert (neben Acetamid, bez. Benzamid) Hydrosantonamid,  $C^{15}H^{21}(NH^2)O^3$ . Die aus Alkohol krystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei  $190^\circ$ .

Silberhydrosantonat, durch Fällung des Natriumsalzes mit  $AgNO^3$  erhalten, scheidet beim Erwärmen unter Wasser Silber ab und liefert das Salz der Metasantonsäure,  $C^{15}H^{20}O^4$ . Diese krystallisirt aus Aether oder Aetheralkohol in glänzenden Krystallen, die bei  $161$  bis  $167^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Das Silbersalz ist  $C^{15}H^{19}AgO^4$ . Die Alkalisalze krystallisiren nicht. — Sie dreht stärker nach links, als die Santonsäure.

G. Struever <sup>1)</sup>, Krystallbeschreibung von Santonsäure, Metasantonsäure, Hydrosantonsäure. Photosantonsäure, santoninsaures Natrium, hydrosantons. Natrium, hydrosantons. Kalium.

F. Sestini <sup>1)</sup> erkannte sein Photosantonin <sup>2)</sup>, das bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Santoninlösung entsteht, als den Diäthyläther,  $C^{15}H^{18}(C^2H^5)^2O^4$ , einer Photosantonsäure,  $C^{15}H^{20}O^4$ . Diese erhält man weit leichter, wenn man 7 % Lösungen von Santonin in 80 % Essigsäure 30—40 Tage der Insolation aussetzt, dann Wasser hinzufügt und die gefällte Säure aus Aetheralkohol umkrystallisirt. — Santonin im Dunkeln in wässriger Essigsäure erhitzt erleidet keine Veränderung. — Die Photosantonsäure bildet trimetrische Prismen, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sehr wenig in Wasser löslich. Sie enthalten 1 Mol.  $H^2O$ . Die entwässerte Säure schmilzt bei  $153^\circ$ ; sie krystallisirt (aus absolut wasserfreien Lösungsmitteln) in seideglänzenden Nadeln. Die Lösung der Säure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und gibt leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze. — Calciumsalz,  $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca \cdot 4H^2O$ , weisse, seidenartige Nadeln, in heissem Wasser ziemlich löslich;  $C^{15}H^{18}O^4Ca \cdot 5H^2O(?)$ , amorph, in Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich. Bariumsalz,  $C^{15}H^{18}BaO^4 \cdot 2H^2O$ , in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, undeutlich krystallinisch. Silbersalz,  $C^{15}H^{18}Ag^2O^4 \cdot 4H^2O$ , weisse, käsige Fällung. — Diäthyläther (aus Silbersalz; s. o.) grosse dünne, bei  $67$  bis  $68^\circ$  schmelzende Blätter. Wird durch Wasser allmählig zersetzt. Der Dimethyläther ist ebenfalls krystallinisch.

1) Gaz. ch. it. 6, 357. Ausz. Berl. Ber. 9, 1689.

2) Repert. Italiano di Chim. e Farm. Firenze 1865.

**Usninsäure.** (E. Paternò <sup>1)</sup>.) Die Usninsäure wurde aus *Zeora sordida* var. dargestellt. Er gibt der Extraction mittelst Aether den Vorzug vor der mittelst Kalk oder Chloroform. Aus guten Flechten erhielt P. bis zu 10 %. — Die Krystalle müssen dann nicht mehr umkrystallisirt werden, sondern sind nur mit etwas Alkohol abzuwaschen. Auch erhält man so zugleich die anderen, in geringer Menge vorhandenen Körper. — Die Usninsäure schmilzt gegen 200° (corr.) und hat die Formel,  $C^{18}H^{16}O^7$ . — Sie ist selbst in kochendem Aether schwer löslich, in Essigsäure etwas leichter, leicht in Chloroform. Sie löst sich schwer in Ammoniak, leicht in Kalilauge. Sie treibt  $CO^2$  aus deren Salzen aus. — In einem Gemenge von Alkohol und Anilin löst sie sich sehr leicht; es krystallisirt eine bei 141 bis 142° schmelzende Verbindung in Nadeln und Blättchen; HCl scheidet daraus die Usninsäure wieder ab. — P. bespricht ferner die Einwirkung von conc. Säuren, Brom, Chromsäuremischung, Phosphorsäure-Anhydrid, Acetylchlorid, Essigsäure-Anhydrid; ferner die trockne Destillation (allein und mit Zinkstaub).

Die Decarbonusninsäure ist  $C^{15}H^{16}O^5$ . Sie krystallisirt in seidenglänzenden, dünnen, hellgelben Nadeln. Wenig in Wasser und Aether löslich. Färbt Eisensalze nicht; dagegen entsteht beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° eine amorphe Substanz, die Eisensalze färbt. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen; Salpetersäure liefert Oxalsäure. — Die Decarbonusninsäure entsteht auch bei Einwirkung von Methylalkohol, Allylalkohol oder selbst von Wasser.

Wird Usninsäure mit Kalilauge,  $2\frac{1}{2}$  Th. von 50 % in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt und die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, so geht Pyrousninsäure,  $C^{12}H^{12}O^5$ , in Lösung. Glänzende Blättchen oder breite Nadeln vom Schmp. 195°; leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Die alkalischen Lösungen sind fast farblos, färben sich aber an der Luft rasch grün. Die ammoniakalische Lösung reducirt sehr leicht Silberlösung. Die Lösungen färben Eisensalze nicht, geben aber einen gelblichen Niederschlag. — Bei der Bildung der Pyrousninsäure entstehen Essigsäure und Aceton. — Wird sie im Wasserstoffstrom erhitzt, so entsteht eine bei 175° schmelzende krystallinische Substanz.

Neben der Usninsäure sind in dem ätherischen Auszug von *Zeora* noch zwei leichter lösliche, neutrale Substanzen enthalten, das Zeorin,  $C^{18}H^{22}O$  und das Sordidin,  $C^{16}H^{18}O^7$ . Sordidin ist in

---

1) Gaz. ch. it. 6, 113. Ausz. Berl. Ber. 9, 345. Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 386.

ichter löslich als Zeorin. — ]  
 yramiden; farblos; schmilzt b  
 kohol, Aether und Chloroform  
 Nadeln oder Prismen; schmilz  
 icht löslich in Aether und Alk  
 ecanora atra panormita  
 ne in glänzenden, gelblicher  
 $C^{16}H^{18}O^5$ , die Atralinsäure. }  
 h; schmilzt bei 91°.

## Alkaloïde.

### Allgemeines

rag zu den Reactionen. (   
 tändigkeit der durch conc. Säu  
 aufmerksam. Der Grund lieg  
 öide; letztere kann durch Ze  
 heil der Alkaloïde verhindert  
 a, Morphin, Codeïn, Narc  
 Strychnin). Bezüglich des  
 chen.

. R. Godefroy <sup>1)</sup> gibt An  
 äge in den salzsauren Lösun  
 ; Coniin, Piperin (gelb), St  
 trirter Lösung werden gefällt:  
 orphin und Caffeïn. Eisenchl  
 it den salzs. Salzen von Aconi  
 nicht mit Brucin, Caffeïn,  
 ag löst sich im Ueberschusse  
 Niederschläge enthalten ein  
 rid. — Zinnchlorür gibt w  
 opin, Brucin, Chinin, Cinchon  
 Solanin, Strychnin, Veratrin.  
 llt: Nicotin; nicht: Caffeïn. —  
 öide ist Silicowolframsä  
 geben noch in sehr verdünnt  
 Niederschläge mit der wässeri  
 öid abscheidet.

rm. [3] 8, 288. C.Bl. 1876, 344. [8  
 Russl. 15, 673. Arch. Pharm. 8) au

**Nachweis.** Anwendung optischer Hilfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittlung von Pflanzengiften. (A. Poehl<sup>1)</sup>.)

Die Empfindlichkeit des sulfomolybdänsauren Ammoniums als Reagens auf Morphin (und andere Alkaloïde). (J. B. Nagelvoort<sup>2)</sup>.)

Das Kalk-Aetherverfahren, Alkaloïde in Vegetabilien zu erkennen. (Cazeneuve<sup>3)</sup>.)

A. B. Prescott<sup>4)</sup> räth die zur Extraction von Alkaloïden zu verwendenden Reagentien (Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol) mit Wasser zu waschen, um sie von Säuren etc. zu befreien. Er bestimmte auch die Löslichkeit von Morphin und Cinchonin in diesen mit Wasser gesättigten Reagentien, und zwar in krystallinischem und amorphem Zustand, sowie im Momente der Abscheidung aus Salzen (in statu nascendi).

F. Selmi<sup>5)</sup>, Nachweis der **Alkaloïde in Leichen.**

Alkaloïdartiger Körper in Leichen. Beitrag zur forensischen Untersuchung auf Alkaloïde. (Leo Liebermann<sup>6)</sup>.)

**Alkaloïd im Bier.** Ueber ein dem Colchicin sehr ähnliches Alkaloïd im Bier. (E. Dannenberg<sup>7)</sup>.) Geht aus saurer Lösung in Aether über, schmeckt bitter, ist amorph und verhält sich völlig wie Colchicin. In Salpetersäure gelöst, gibt es jedoch mit conc. Schwefelsäure rosenrothe (rothviolette) Färbung; starke Salpetersäure (1,48) färbt rothviolett. — H. van Geldern<sup>8)</sup> bestätigt im Wesentlichen diese Angaben. Die Substanz, welche die Färbung der Salpetersäure veranlasst, stammt nach directen Versuchen aus dem Hopfen, gibt aber keine Niederschläge mit Jod und Gerbstofflösung. Letztere entstanden nur deshalb, weil Leim (im Bier enthalten) in die Aetherauszüge übergeht.

Einwirkung von **Essigsäure-Anhydrid** auf **Alkaloïde** und zwar: Narcotin und Derivate; Papaverin; Strychnin; Chinin; Chinidin; Cinchonin; Cinchonidin. (G. H. Beckett und C. R. Alder Wright<sup>9)</sup>.)

Verbindungen der **Alkaloïde mit Jod.** (A. Hilger<sup>10)</sup>.)

E. Schmidt<sup>11)</sup>, **Schwefelwasserstoff und Alkaloïde.**

1) Pharm. Z. Russl. **15**, 353; 385; 417; 449.

2) Arch. Pharm. [3] **9**, 249.

3) Arch. Pharm. [3] **9**, 267 aus Répert. d. Pharm. 1875, Nr. 18. pag. 549.

4) Monit. scient. [3] **6**, 318.

5) Gaz. ch. it. **6**, 32. Berl. Ber. **9**, 195.

6) Berl. Ber. **9**, 151. N. Rep. Ph. **25**, 375.

7) Arch. Pharm. [3] **8**, 411.

8) Arch. Pharm. [3] **9**, 32. Pharm. Z. Russl. **15**, 502.

9) Ch. Soc. J. 1876, **1**, 652.

10) N. Rep. Ph. **25**, 215. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 387.

11) Arch. Pharm. [3] **8**, 488. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 387.

## Alkaloïde

des Opiums an

zinnchlorür <sup>3)</sup> $\cdot C^{17}H^{19}NO^5HCl$ .

ten des Apomor

Cotarnin und ]

er Wright <sup>4)</sup>.)

in HCl und bas

wirkung auf Hyd

J, krystallinisch,

aus mit Silberhy

metallsalze fällt ur

 $[^5]_2CO^3 \cdot 4H^2O$ . Es

lich, durch Aethe

<sup>5</sup>Cl. Platinsalz

das freie Hydrat

sigem) Aethyljodid

d  $C^{22}H^{23}NO^7 \cdot C^2H^5J$  erhalten, löslich in Alkohol,

asser. Daraus das Hydroxyd, das Chlorid und

alz  $(C^{22}H^{23}NO^7 \cdot C^2H^5Cl)^2 \cdot PtCl^4$ . Das Jodid soll

sche Kalilauge zersetzt werden.

i mit  $C^2H^5J$  ein Jodid, Hydropelsalz  $(C^{19}H^{13}NO^3 \cdot C^2H^5Cl)^2$ 

Anhydrid scheint auf die Base

otin gibt Wr. die Formel  $N \equiv$ 

ipinsäure gibt Wr. die Form

$$\begin{array}{c} \text{COH} \\ | \\ \text{re } C^6H^3 - \text{COOH} \text{ und dem Mecc} \\ | \\ \text{= (OCH}^3)^2 \end{array}$$

elzen von Opiansäure mit Aetz

und Foster früher gezeigt, H

lebenbei entsteht in geringer Me

. unten). Bei 180° geht die Hem

d. 15, 693.

österr. Apot

4) Ch. Soc. J. 1

, 462 aus Zeitschr. d.

5) Jahresber. f.



Anhydrid  $C^6H^2-\overset{\text{CO}}{\underset{\text{CO}}{\text{O}}}$  über. Wr. hält die Hemipinsäure deshalb  
 $\text{OCH}^3$

für ein Phtalsäurederivat. — Bei Einwirkung von Natronkalk auf hemipins. Natrium entsteht Dimethylbrenzcatechin; bei Einwirkung von schmelzendem KOH auf Hemipinsäure entsteht (bei 235 bis 240°) Protocatechusäure. — Opiansaures Natrium liefert mit Natronkalk eine geringe Menge von Methylvanillin (Dimethylprotocatechualdehyd). Dies gab bei Oxydation Dimethylprotocatechusäure und mit HCl Chlormethyl und Vanillin. (Nach Armstrong soll Opiansäure beim Erhitzen mit Chlorzink etwas Vanillin liefern.) — Bei Einwirkung von JH auf Hemipinsäure entstehen: Me-

thylnorhemipinsäure  $C^6H^2-\overset{\text{(COOH)}^2}{\underset{\text{OH}}{\text{OCH}^3}}$ , Methylprotocate-

chusäure und Protocatechusäure. Die Methylnorhemipinsäure  $C^6H^3O^6 \cdot 2H^2O$  stimmt in ihren Eigenschaften so ziemlich mit Liechti's Isopinsäure; dessen Opinsäure scheint ein Anhydrid der Methylnorhemipinsäure zu sein, und

zwar  $C^6H^2-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{OCH}^3}{\text{CO}}}$ . — Beim Schmelzen mit KOH entsteht aus der

Methylnorhemipinsäure: Protocatechusäure; beim Erhitzen derselben entstehen Methylprotocatechusäure und Guajacol (Methylbrenzcatechin); bei Einwirkung von HCl oder HJ entstehen Methylprotocatechusäure und Protocatechusäure. — Die Einwirkung von HCl auf Hemipinsäure verläuft analog; Matthiessen und Foster's »Methylhypogallussäure« ist Methylprotocatechusäure (das Isomere

der Vanillinsäure). — Das Methylnormeconin  $C^6H^2-\overset{\text{CO}}{\underset{\text{OCH}^3}{\text{CH}^2\text{OH}}}$

entsteht bei Einwirkung von schmelzendem KOH auf Meconin bei 210°; bei weiterer Einwirkung von KOH auf Methylnormeconin bildet sich Methylnorhemipinsäure und daraus dann Protocatechusäure.

Aus dem Opium haben G. H. Beckett und C. R. Alder Wright<sup>1)</sup> eine neue Base, das Oxynarcotin  $C^{22}H^{23}NO^6$ , isolirt.

1) Ch. Soc. J. 1876, 1, 461.



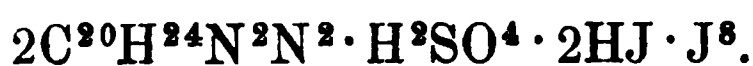
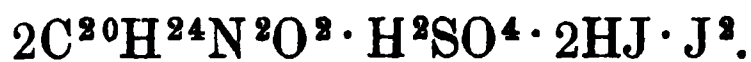
des Alkaloïds mit Schwefelsäure bedeutend vermehrt wird. Die wässrige Lösung des Sulfats zeigt dieselben Veränderungen, unter dem Einfluss der Temperatur, wie die alkoholische Lösung des Alkaloïds. Für das Alkaloïd ist der Unterschied  $1^{\circ}\text{C} = -5,62^{\circ}$ , für das Sulfat  $1^{\circ}\text{C} = -6,50^{\circ}$ . (T. C. Draper<sup>1)</sup>.)

**Sulfocyanate der Chinaalkaloïde** (O. Hesse<sup>2)</sup>. Neutrales Chininsalz,  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2\text{CNSH} + \text{H}^2\text{O}$ , aus Chlorhydrat mit CNSK, scheidet sich in Nadeln ab; wird durch Rhodankalium vollständig aus seiner wässrigen Lösung gefällt; gibt mit Phenol mattweisse Prismen eines Doppelsalzes. Das saure Salz,  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2\text{2CNSH} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ , aus ersterem mit KCNS und  $\text{SO}^4\text{H}^2$  erhalten, bildet schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. — Cinchonidinsalz, analog erhalten,  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2\text{CNSH}$ ; weisse Prismen. Saures Salz: ölig. — Conchininsalz  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2\text{CNSH}$ , Krystallmehl oder Prismen. Saures Salz,  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2\text{2CNSH} + \text{H}^2\text{O}$ , schwefelgelbe Prismen. — Cinchoninsalz, käsiger Niederschlag, Blättchen oder Prismen,  $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2\text{CNSH}$ . Vollständig gefällt. — Die Methode von Schrage, die Alkaloïde durch ihr Verhalten zu CNSK zu unterscheiden, glaubt H. nicht empfehlen zu können.

Ueber den **Herapathit** und ähnliche **Acidperjodide**. (S. M. Jörgensen<sup>3)</sup>.) J. bespricht zunächst das Geschichtliche dieser Verbindungen, dann die analytischen Methoden. Er beschreibt dann ausführlich folgende Verbindungen:

#### I. Sulfatperjodide:

##### a) Chininverbindungen:



##### b) Methylchininverbindungen:



1) Sill. americ. J. 9, 42.

2) Ann. Ch. 181, 48.

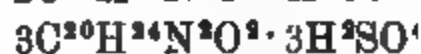
3) J. pr. Ch. 14, 213; 356. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter [5] 12,

1875. Fortsetzung der früher (J. pr. Ch. 3, 328) veröffentlichten Untersuchungen der Superjodide.



c) Chininmethylechinin

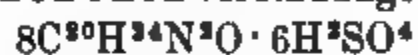
d) Chinidinverbindungen



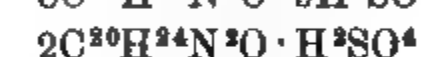
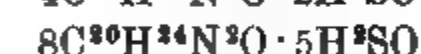
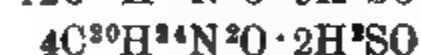
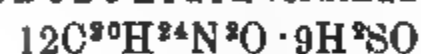
e) Aethylchinidinverbi



f) Cinchoninverbindungen

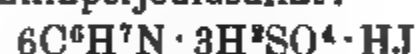


g) Cinchonidinverbindungen

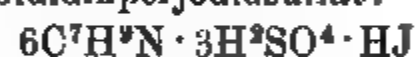


h) Perjodidsulfate mo

Anilinperjodidsulfat:



Toluidinperjodidsulfat:



Verbindungen von Phenol mit neutralen Chininsalzen (J. Jobst und O. Hesse <sup>1)</sup>). Es werden beschrieben: phenolschwefelsaures Chinin <sup>2)</sup> (Chininphenolsulfat), Krystalle,  $2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot SO^2 \cdot C^6H^6O + 2H^2O$ ; Chininphenolchlorhydrat, Prismen,  $2(C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl) \cdot C^6H^6O + 2H^2O$ , wird auch durch  $BaCl^2$  aus dem angeführten Sulfat gebildet, Chininphenolbromhydrat, weisse Prismen.

Nach O. Hesse <sup>3)</sup> bildet auch Cinchonin Verbindungen. Phenolschwefelsaures Cinchomen,  $2C^{20}H^{24}N^2O \cdot SO^2 \cdot C^6H^6O + 5H^2O$ . Phenolstoffsäures Cinchonidin (chlorwasserphenolcinchonidin), körnige Krystalle,  $C^{20}H^{24}N^2$

Conchinin- und Cinchoninsalze li Verbindungen; ebenso Chinicin- und Cinchonidin-sulfat gibt erst bei grossem Ueberschuss eine bleibende amorphe Fällung. Ch. kein Fällung.

1) Ann. Ch. 180, 248; N. Rep. Ph. 25, 210.

1875, 390.

2) vgl. S. Cotton, Jahresber. f. r. Ch.

3) Ann. Ch. 1610.

Die Verbindung, die aus der Lösung gleicher Mol. Chinidin und Phenol in verdünntem Alkohol sich ölig ablässt sich nach O. Hesse<sup>1)</sup> aus starkem Alkohol krystalline Prismen erhalten.

Dieses **Semiphenoleinchonidin**,  $2C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^6H^6O$ , unbeständiges Alkaloid, das schon bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zerfällt. Verdünnte Säuren zersetzen dasselbe. Ein **Sesquiphenoleinchonidin**,  $2C^{20}H^{24}N^2O \cdot 3C^6H^6O$ , lässt sich log erhalten. Farblose, glasglänzende Krystalle. Wird es in Alkohol zersetzt. Mit  $SO^4H^2$  entsteht die Verbindung  $2C^{20}H^{24}N^2O \cdot C^6H^6O \cdot SO^3 + 5H^2O$  (vgl. oben). — Conchinonin und Chinamin geben keine analoge Verbindung. **Schwefels. Chinin-Phenol.** (S. Cotton<sup>2)</sup>).

**Chinidgehalt** von *Cinchona Calisaya* Ledgeria über Bestimmung der Alkaloide in Chinarinde vgl. haupt. (J. C. Bernelot Moens<sup>3)</sup>).

**Chinineisenchlorid**<sup>4)</sup>. Monokline Prismen  $Fe^2Cl^6 \cdot 2(C^{20}H^{24}N^2O \cdot 2HCl)$ . In Wasser und Alkohol leicht löslich. Lässt sich bis  $120^\circ$  erhitzen. — Chiniantimonchlorid.  $SbCl^3 \cdot C^{20}H^{24}N^2O \cdot HCl$ , weisses, amorphes Pulver, in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich; leicht löst es sich in verdünnter, schwieriger in concentrirter Säure. Schmilzt bei  $80^\circ$ .

**Fluorescenzerscheinung** bei einer Lösung von Chinidin (Chinin-)Sulfat in Chloroform. (Ed. Schaer<sup>5)</sup>).

**Chlorchinidid.** (Entgegnung von W. Zorn<sup>6)</sup> gegen die Bemerkungen Hesse's<sup>7)</sup>. Z. hält die Existenz des Chlorchinids aufrecht. Er analysirte das saure Chlorhydrat,  $C^{20}H^{23}ClN^2O$ .

Bei **Oxydation** des Cinchonin's mit Salpetersäure nach H. Weidel<sup>8)</sup> ausser den früher beschriebenen Produkten eine Base,  $C^{16}H^{18}N^2O^5$ , die Fehling'sche Lösung reducirt, schon von Caventon und Wilm<sup>10)</sup> erhalten. Sie ist unlöslich, krystallinisch. Das salzsaure Salz,  $C^{16}H^{18}N^2O^5$  bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Platinsalz,  $C^{16}H^{18}N^2O^5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_3$  in Wasser schwer lösliche, prismatische Krystallkörner. Natriumsalz,  $C^{16}H^{18}N^2O^5 \cdot NO^3H$ , glänzend prismatische Krystalle, in Wasser

1) Ann. Ch. 182, 160.

2) Berl. Ber. 9, 70. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 390.

3) Arch. Pharm. [3] 8, 24 nach Haaxmans Tijdschr. voor wetenschap. Pharm. 1875.

4) vgl. pag. 384.

5) Berl. Ber. 9, 1314.

6) J. pr. Ch. 14, 279.

7) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1

8) Wien. Ber. 72, II, 484.

9) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 49

10) Ann. Ch. Ph. Suppl. 7, 1



schen Aconitin kommt die Formel,  $C^{83}H^{43}NO^{12}$  zu. Duquesnel's Acon. cryst. war wohl dieses Alkaloid, noch etw. reinigt. — Die Wurzeln geben beim Ausziehen mit alk. Salzsäure zuletzt sehr wenig Aconitin, dagegen amorphes nicht giftiges Picroaconitin,  $C^{81}H^{45}NO^{10}$ . Gibt kryst. Salze. — Eine andere, nach Duquesnel verarbeitete P. kein Picroaconitin, dagegen einen amorphen Körper. Salze ebenfalls amorph sind. — Planta's  $C^{80}H^{47}NO$  Hülsemann's Napellin, Acolyctin und Lycoctonen Gemenge gewesen zu sein. — Pseudoaconitin anitum ferox hat die Formel,  $C^{86}H^{49}NO^{11}$ .

**Aethyltheobromin** (Leonhard Philips <sup>1)</sup>), aus T. minsilber und Jodäthyl,  $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$ . Prismatische, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissen löslich in Alkohol. Schwache Base, löst sich in Säuren, w.  $NH^3$  gefällt. Gibt mit HCl und  $HNO^3$  krystallisirbare Verbindungen. Sublimirt unzersetzt; schmilzt über  $270^0$ . Gibt mit Chlorw. Ammoniak die Caffeïnreaction. Silberniederschlag,  $C^7H^6Ag(C^1$

Zum Nachweis des **Atropins** (F. Selmi <sup>2)</sup>).

Das in der *Atropa Belladonna* enthaltene zweite, das **Belladonnin**, bildet nach R. Buchheim <sup>3)</sup> eine harzartige, zerreibliche Masse. In Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist und Chloroform, etwas weniger in Aether mit Säuren Salze. Sulfat, harzähnlich. Bildet bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Tropin und Belladonnins Benzoyltropin (aus Tropin und Benzoylchlorid) basisch; bildet mit Säuren Salze. — B. spricht auch über Cyanin. Sonst physiologische Versuche.

Zum gerichtlich-chemischen Nachweis von **Mus niger**, **Datura Stramonium** und **Atropa Belladonna**. silowsky <sup>4)</sup>.

Bestimmung des Caffeïns im Thee. (W. Markownikow <sup>5)</sup>).

**Colchicin**. Nachweisung freier Mineralsäuren durch Colchicin. (F. A. Flückiger <sup>6)</sup>).

**Ditarinde**. (J. Jobst und O. Hesse <sup>7)</sup>).

**Elaterin**. Darstellung und Eigenschaften. (F. B. P.

1) Berl. Ber. 9, 1308.

2) Aus Atti della R. Accad. dei Lincei in Gaz. ch. it. 6, 153. Ausz. Berl. Ber. 9, 347.

3) N. Rep. Ph. 25, 344.

4) Pharm. Z. Russl. 15, 641.

5) Berl. Ber. 9, 1312.

6) N. Rep. Ph. 25, 18.

7) N. Rep. Ph. 25, 76. V. f. r. Ch. 1875, 394.

8) Arch. Pharm. [3] 8, 377 and Journ. of Pharmacy (47).





saure schwefelsaure Nicotinlösung mit Thonerde-Hydrat sättigte, octaëdrische Krystalle.

Der wirksame Bestandtheil des **indischen Hanfes** und des **Ha-schisch** ist (nach Preobraschensky <sup>1)</sup>) Nicotin.

**Pilocarpin.** E. Hardy's <sup>2)</sup> Pilocarpin ist eine farblose, klebrige Masse, in Wasser und Alkohol löslich. Gibt mit Säuren zum Theil krystallinische Salze. — Ausserdem geben die Blätter ein den Isotherebenthenen nahestehendes Oel, das Pilocarpen,  $C^{10}H^{16}$ . Sdp.  $178^{\circ}$ . Drehung:  $\alpha_D = +1,21$ . Gibt ein krystallinisches Chlorhydrat,  $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$  (Schmp.  $49,5^{\circ}$ ) und ein flüssiges ebenfalls  $C^{10}H^{16} \cdot 2HCl$ .

Das wirksame Princip des Jaborandi Pilocarpin will auch A. H. Gerrard <sup>3)</sup> dargestellt haben. — Nach Ch. T. Kingzett <sup>4)</sup> hat das Alkaloïd aus Jaborandi die Formel,  $C^{23}H^{34}N^4O^4 \cdot 4H^2O$ ; das Platinsalz ist dagegen  $C^{23}H^{35}N^4O^4 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ . (Sic!)

**Piperin und Verwandte.** Nach R. Buchheim <sup>5)</sup> ist im Pfeffer ausser dem **Piperin** noch das **Chavicin** enthalten (früher als scharfes Pfefferharz bezeichnet). Unkrystallisirbar, leichter löslich, als Piperin, in Weingeist, Aether, Petroleumäther. Bildet mit Säuren keine Salze. Geschmack, wie der des Piperins, nur noch schärfer brennend. Gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung Piperidin und Chavidinsäure. Letztere ist unkrystallisirbar, leicht löslich in Weingeist; wird durch  $K^2Cr^2O^7$  und  $SO^2H^2$  nicht oxydirt. — Ein ähnlicher Stoff von äusserst scharfem Geschmack, das **Pyrethin** ist in der Bertramswurzel, Radix pyrethri, enthalten. Talgähnliche, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse, die schon bei Körperwärme schmilzt. Gibt mit alkoholischem KOH Piperidin und Pyrethrinsäure. — Pyrethin scheint auch in der Parakresse, Herba spilanthis, enthalten zu sein.

Ueber den Alkaloïdgehalt des **Schöllkrauts**. E. Mas-ing <sup>6)</sup>.

**Taxin**, das giftige Alkaloïd der Blätter und Samen von **Taxus baccata L.**, ist nach W. Marmé <sup>7)</sup> ein weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos, sehr bitter, kaum in reinem, ziemlich leicht in säurehaltigem Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, nicht in Petroleumäther löslich. Färbt conc.  $H^2SO^4$

1) Pharm. Z. Russl. **15**, 705. Mitgetheilt von A. Peltz. Berl. Ber. **9**, 1024.

2) N. Rep. Ph. **25**, 110, nach Bull. soc. chim. **24**, 497. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 395.

3) Arch. Pharm. [3] **8**, 273 aus The Phar-

macist, Chicago, Juni 1875.

4) Ch. Soc. J. 1876, **2**, 367. Monit. scient. [3], **6**, 1290.

5) N. Rep. Ph. **25**, 335.

6) Arch. Pharm. [3], **8**, 224.

7) Pharm. Z. Russl. **15**, 202. C.Bl. 1876, 166.

roth. Gibt Niederschläge mit  $\text{Jo}$   
 $\text{PtCl}^4$ . Es ist stickstoffhaltig un  
 Uebrigen ist die Abhandlung zu v

**Veratrin.** (E. Schmidt un  
 stallisirte Veratrin (Schmp  
 doppelsalz,  $\text{C}^{52}\text{H}^{50}\text{NO}^9 \cdot \text{HCl}$   
 $(\text{C}^{52}\text{H}^{50}\text{NO}^9 \cdot \text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}^4$ , wenig  
 doppelsalz,  $\text{C}^{52}\text{H}^{50}\text{NO}^9 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}$   
 derschlag. Pikrinsäure fällt ei  
 schlag. Sulfat,  $(\text{C}^{52}\text{H}^{50}\text{NO}^9)^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$ , salzsaures Salz,  
 $\text{C}^{52}\text{H}^{50}\text{NO}^9 \cdot \text{HCl}$ ; beide nicht krystallinisch. — Das harzartige,  
 amorphe Veratrin und das aus den beiden andern entstehende  
 lösliche Veratrin sind mit dem krystallinischen isomer.  
 Dieselbe Zusammensetzung hatte auch das käufliche Veratrin  
 (untersucht 6 Präparate von verschiedenen Quellen); dieselben ent  
 hielten höchstens Spuren von Sabadillin und Sabatrin.

E. Masing<sup>2)</sup>, quantitative Bestimmung von Veratrin,  
 Sabadillin, Sabatrin und Physostigmin (mittels Kaliumqueck  
 silberjodid).

### Neutrale Verbindungen.

**Alantcampher. Helenin.** (J. Kallen<sup>3)</sup>.) Die durch Aus  
 ziehen der Alantwurzel mit Alkohol und Fällen der Lösung mit  
 Wasser erhaltene Krystallmasse enthält ausser Helenin noch  
 Alantol und Alantsäure-Anhydrid. Beide lassen sich durch Destil  
 lation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhalten. — Das Alantol,  
 $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ , ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, von aromati  
 schem Geschmack und pfeffermünzähnlichem Geruch; siedet bei ca.  
 200°. Gibt mit  $\text{P}^2\text{S}^5$  einen bei etwa 175° siedenden Kohlen  
 wasserstoff,  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ , der bei Oxydation Terephthalsäure  
 liefert. — Das Alantsäure-Anhydrid,  $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{O}^3$ , bildet farblose,  
 prismatische Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Schmp.  
 66°. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Siedet  
 bei 275° unter theilweiser Zersetzung, sublimirt bei gelindem Er  
 wärmen. Die Alantsäure,  $\text{C}^{15}\text{H}^{22}\text{O}^3$ , aus dem Kaliumsalz abge  
 schieden, krystallisirt in feinen Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in  
 kochendem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt bei 90  
 bis 91° unter Uebergang ins Anhydrid. Kaliumsalz in kleinen

1) Berl. Ber. 9, 1115.

2) Arch. Pharm. [3], 9, 310.

3) Berl. Ber. 9, 154. Vgl. Jahresb. f.  
 r. Ch. 1874, 441; 512.

Nadeln, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Zieht  $\text{CO}^2$  an unter Abscheidung von Anhydrid. Ammonsalz, sehr unbeständig. Silbersalz, kleine, silberglänzende Schuppen,  $\text{C}^{16}\text{H}^{21}$  riumsalz: Warzen, in Wasser leicht löslich. — Le eine alkoholische Lösung von Alantsäure Chlorwasserst steht neben wenig Aethyläther eine Säure  $\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{ClO}$  rhombische Tafeln; schmelzen bei  $140^\circ$  unter Entwickl säure. KOH bildet daraus eine neue Säure, ein weisses alantsäure. Sie bildet 2 Reihen Salze. Das neutral salz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, ziemlich löslich. Wird durch viel Wasser zersetzt. 1 weisser flockiger Niederschlag,  $\text{C}^{30}\text{H}^{40}\text{O}^5\text{Ag}^2$ . — Als  $\text{C}^{14}\text{H}^{20}(\text{OH})\cdot\text{CONH}^2$ , erhält man durch Einleiten von alkoholische Lösung des Anhydrids. Federartig gruppi In Alkohol schwer löslich. Schmilzt bei ca.  $210^\circ$  unter Salzs. Salz,  $(\text{C}^{15}\text{H}^{23}\text{NO}^2)^2\cdot\text{HCl}$ . Platinsalz,  $((\cdot\text{HCl})^2\cdot\text{PtCl}^4$ .

E. Schmidt <sup>1)</sup> gibt dem Aloin der Barbado jetzt die Formel,  $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}^7$ . Das Tribromaloin, jetzt  $+3\text{H}^2\text{O}$ , schmilzt bei 190 bis  $191^\circ$ . Bezüglich der Ein  $\text{NO}^2\text{H}$  bestätigt S. die Angaben Tilden's, wonach Chrysamminsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure

Tilden <sup>2)</sup> hält auf Grund neuerer Versuche über I Zanaloin, Socaloin und Nataloin (aus Barbadoes Soccotrina- und Natal-Aloë), Barbaloin und Zanol isomer (in wasserfreiem Zustande). Beide geben Chrysamminsäure. Socaloin ist wahrscheinlich Zanaloin identisch; dagegen unterscheidet sich Nataloin wesentlich dadurch, dass es keine Chrysam liefert.

Dem Betulin kommt (nach A. Hausmann <sup>3)</sup>)  $\text{C}^{26}\text{H}^{60}\text{O}^3$  zu und der Schmp.  $251^\circ$  (corr.  $258^\circ$ ). Es ist losen dünnen Nadeln krystallisirender Körper, der unlöslich löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloro Beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht das I acetat,  $\text{C}^{40}\text{H}^{64}\text{O}^5$ . Krystallisirt in farblosen, dünn schmilzt bei  $217^\circ$  (corr.  $223^\circ$ ), ist in Wasser unlöslich, lich in Alkohol und kaltem Aether. Warmer Aether

1) Arch. Pharm. [3] 8, 496. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 398.

Pharm. Journ. and Nr. 272. Sept. 1875,

2) In Uebereinstimmung mit Tilden vgl. l. c. pag. 501.

4) Inaug. Diss. Götting Ch. 182, 368.

3) Arch. Pharm. [3] 8, 558 nach The



**Kosin.** (Buchheim <sup>1)</sup>.)

Ueber das **Ostruthin** berichtet E. v. Gorup-Besanez <sup>2)</sup>. Das nach einer etwas modificirten Methode dargestellte **Ostruthin** krystallisirt triklin. Es hat die Zusammensetzung  $C^{14}H^{17}O^2$ . — Mit Chlorwasserstoff und Bromwasser bildet es krystallinische Verbindungen:  $C^{14}H^{17}O^2 \cdot HCl$  und  $C^{14}H^{17}O^2 \cdot HBr$ . Essigsäure-Anhydrid liefert Monacetylostruthin  $C^{14}H^{16}(C^2H^3O)O^2$ . Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 173,5°; der Schmp. der reinen Substanz liegt nach Versuchen von Borchers bei 176°. Bei Einwirkung von schmelzendem KOH entstehen Resacetinsäure und Buttersäure. — Bei Behandlung von **Ostruthin** mit verdünnter Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin (Stryphninsäure; Schmp. 173,5°; der Schmp. der reinen Substanz liegt nach Versuchen von Borchers bei 176°). Bei Einwirkung von Chlor findet Reaction statt; Brom liefert Tribrom- und Tetrabromostruthin.

D. Vitali <sup>3)</sup>. Nachweis des **Pikrotoxins** im Bier. (Schütteln mit Amylalkohol).)

Dem **Pikrotoxin** (Schmp. 199 bis 200°) geben E. Paillard und A. Ogliastro <sup>4)</sup> die Formel,  $C^{27}H^{28}O^{11}$ . — Bei Einwirkung von Brom erhielten sie ein Bromproduct mit 21,39 % Brom. Beim Kochen mit Alkohol liefert dieses eine bromfreie, in Wasser krystallisirende Substanz, die sich erst gegen 250° zersetzt. — Die ätherische Lösung von **Pikrotoxin** mit Salzsäuregas behandelt, so scheidet sich ein in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, krystallinisches Product,  $C^{27}H^{28}O^{11}$ , das **Pikrotoxin**, das oberhalb 310° schmilzt, ab. Dasselbe entsteht auch bei Einwirkung von Acetylchlorid.

**Saffrol** (A. Arzruni <sup>5)</sup>). Krystallbeschreibung.

**Farbstoffe.**

Verhalten einer Reihe von organischen Farben und Stoffen zu Reagentien. (G. Scurati-Manzoni <sup>6)</sup>) Reagentientabellen.

G. Pellagri <sup>7)</sup> empfiehlt neuerdings das **Phyllocyanin** als Farbstoffauszug der Veilchen, Iris und violetten Verbenen.

1) N. Rep. Ph. 25, 423.

10, 83.

2) Ann. Ch. 188, 321. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1874, 516.

5) Pogg. Ann. 158, 244. N. 25, 615.

3) Gaz. ch. it. 6, 466. Ausz. Berl. Ber. 10, 83.

6) Gaz. ch. it. 6, 268. 318.

4) Gaz. ch. it. 6, 531. Ausz. Berl. Ber.

7) Gaz. ch. it. 6, 35. Ausz. E. 9, 344.

etes Reagens zur P  
ort in Roth über; es  
ung aufbewahren.

das Chlorophyll, d  
zum Blutfarbstoff.

iosi <sup>2</sup>). Thätigkeit  
ophyll der Coniferen  
ophyll. (R. Sachs  
Angolaholz. (Barwo  
n <sup>5</sup>) an Aether und  
das Baphnin, C<sup>24</sup>H  
bindung fällt Bleiacet  
in, C<sup>24</sup>H<sup>24</sup>O<sup>6</sup>, in L  
alien bewirkt. Aus d

erhalten. — Eine  
gibt ein Bromderi  
erstoff von Atropa  
lin bildet, nach C. L

anscheinend rhomb  
Nadeln. Erstere sind  
(ab), letztere sind C  
125 bei 130° wasserf  
brasilin, C<sup>16</sup>H<sup>10</sup>(  
weissen, atlasglänze  
linblei, aus wässri  
C<sup>16</sup>H<sup>12</sup>PbO<sup>5</sup> · H<sup>2</sup>O, die  
ilin färbt sich auf Z  
tsteht ein Salz des I  
silein ist amorph,

Hat bei 130° getrock  
h durch Einwirkung  
grauen, silbergländ  
-- Chlor- und Br  
der Niederschlag wi

---

r. 72, II, 599.

it. 6, 457.

3, 600 aus Sitzungsber.

tesellsch. z. Leipz. 1876, 3

3, 599 aus Sitzungsber.

tesellsch. z. Leipz. 1876, 3

84, 222. Berl. Ber. 9, 180

9, 1357.

. 9, 1883.

Niederschläge sind vielleicht  $C^{16}H^{12}Cl^{12}O^5$  und  $C^{16}H^{12}Br^{12}O^5$  chlor- und Bibrombrasilin. Ri-

Ueber **Caryophyllinenroth** und verwandte Farbstoffe. (schöff<sup>1)</sup>.)

**Coleïn.** A. H. Church<sup>2)</sup> hat den rothen Farbstoff von *leus Verschafellii* isolirt. Er hat die Zusammensetzung  $C^{10}H^{10}O^5$ ; das indigoblaue Bleisalz ist  $C^{20}H^{10}PbO^{10}$ . Das C ist unlöslich in Aether, wenig löslich in Wasser, leicht in A. Die Lösung ist zuerst carmoisinroth, bleicht aber rasch; bei Verdunsten oder auf Zusatz von Säuren tritt die Färbung wie bei Ammoniak führt in Purpur, Violett, Indigo, Chromgrün und in Graugelb über. Zinnchlorid fällt die alkoholische Lösung.

**Eupitton**, von Grätzel erhaltener Farbstoff aus Buchtheer dessen Salze Reichenbach<sup>3)</sup> als **Pittakal** beschrieben dürfte, hat C. Liebermann<sup>4)</sup> etwas näher untersucht. (farbige Nadeln, in Alkohol und Essigsäure leicht mit brauner Lösung löslich; Alkalien lösen purpurn, Ammoniak blau, durch CO<sub>2</sub>-Einköhlung werden blaue Salze gefällt. Ca-, Ba-, Mg- und Sn-salze blaue, oft goldglänzende Niederschläge. Salzsäure löst roth; conc. SO<sub>4</sub>H<sup>2</sup>, doch geht die Lösung beim Erwärmen in Königs- über. — Durch Mineral-Säuren wird der Farbstoff tief dunkel goldglänzend; beim Erwärmen wird er zum Theil wieder in Königs- gebildet.

**Entfärbung von Indigolösung und andern Farbstoffen durch Schwefelverbindungen** (hydroschweflige Säure, Wasserstoffsulphid (E. Schaefer<sup>5)</sup>.) Die bleichende Wirkung dieser Substanzen ist nicht auf Reduction des Indigoblaus zu Indigoweiss zurückzuführen sondern auf Bildung von sog. molecularen Verbindungen. Die Verbindung mit SO<sub>2</sub>H<sup>2</sup> wird durch H<sup>2</sup>S, die Verbindung mit SO<sub>3</sub> zerstört unter Wiederherstellung der ursprünglichen blauen Farbe.

**Lakmusfarbstoff.** (V. Wartha<sup>6)</sup>.) Im käuflichen Lakmus ist Indigo enthalten. Behandelt man käuflichen Lakmus mit Wasser, so erhält man eine trübe blauviolette Flüssigkeit, aus der beim Kochen Indigo absetzt, während ein grün oder roth flüchtender Farbstoff in Lösung bleibt. Zieht man nun den Lakmus aus kaltem Wasser aus, verdampft die Lösung und extrahirt mit saurehaltigem Alkohol, so geht ein scharlachrother Farbstoff in Lösung, der durch NH<sub>3</sub> purpurroth gefärbt wird. Der nach

1) Inaug.-Dissert. Tübingen 1876.

2) Ch. News. 84, 256.

3) Berzelius, Jahresb. 14, 358.

4) Berl. Ber. 9, 334.

5) Berl. Ber. 9, 340.

6) Berl. Ber. 9, 217.

isigsäure zurückl  
empfindlich.  
a. (Lailier<sup>4</sup>)  
s Farbstoffs.  
toff aus Musa  
eine färbende l

## Aetheri

harz<sup>4</sup>). E. Bu  
en Bestandtheil  
er Nadeln, Schn  
sublimiren. Ace  
 $\text{Br}^{\text{O}}$  oder  $\text{C}^{\text{O}}$   
en Destillation u  
Hartsen<sup>6</sup>). U  
Bemerkungen übe  
harz. Ueber d  
matica. (A.  
gelbes ätheris  
toff sogar nach c  
uftet. Es schein  
enthalten. Das  
eine feste, in  
vom Schmp.  
Harz Protoca  
Nitroverbindung  
ehen Oele von  
laues Oel (255 l  
icht  $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}}$ , da  
rark lichtbreche

das ätheris  
i.)  
herische Oel von  
ntersuchte Hea

d. 82, 774. Vgl. J  
h. 1875, 397.  
. J. 219, 165.  
8, II. 81. Berl. Ber. 1  
ber. f. r. Ch. 1875  
1. 25, 193.



stechend aromatischem Geruch. Der daraus isolirte Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Sdp.  $175^{\circ}$ . Spec. Gew. 0,894 bei  $15,5^{\circ}$ . In Wasser, löslich in etwa 5 Vol. Alkohol von 95 %, Antheil des rohen Oeles, das Oreodaphnol geht zu  $210^{\circ}$  über; ölige strohgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 21 dem durchdringendem Geruch; spec. Gew. 0,960. Mit Säure im Wasserstoffstrom destillirt, liefert es Oreodaphnol gelb, von stechendem, terpentinartigem Geruch. Spec. Gew. 0,934. Löslich in etwa 4 Th. Alkohol von 95 % Oel enthält  $\frac{1}{3}$  Kohlenwasserstoff,  $\frac{2}{3}$  Oreodaphnol.

Der Tolubalsam enthält nach E. Burse<sup>1)</sup> aus Benzoësäure- und Zimmtsäurebenzyläthyl Zimmtsäure und Benzoësäure.

**Weihrauchharz.** Das Weihrauchharz (Copaiva gummi vom Weihrauchbaum, Icica heptaphylla) hält nach J. Stenhouse und Ch. E. Groves<sup>2)</sup> ein krystall- und ein nicht krystallisirbares Harz. —  $C^{15}H^{24}$  (wohl  $C^{15}H^{24}$ ), lässt sich mit Wasser treiben. Es hat aromatischen Geruch, siedet bei  $264^{\circ}$   $SO^4H^2$  polymerisirt. — Das krystallinische Harz, bildet Nadeln  $C^{46}H^{76}O$  vom Schmp.  $175^{\circ}$ ; es löst sich dem Alkohol.

## Anhang.

Das fette Oel der Samen des chinesischen Oel cocca vernicia) erleidet nach S. Cloëz<sup>3)</sup> am Lichte Veränderung. Wird es in einer zugeschmolzenen Luftzutritt zu verhindern) den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, wird es allmählig fest und während es im Dunkeln ausgesetzt bleibt, unter  $0^{\circ}$  noch flüssig ist, erhöht sich der Schmelzpunkt der Substanz allmählig auf  $32^{\circ}$ . Es sind hauptsächlich die ultravioletten Strahlen, welche diese Veränderung bewirken. Die Substanz ist vollkommen neutral; sie enthält keine fette Säure, kein Wasser, kein Glycerin ab. Durch alkoholische Kalilauge wird sie als das Glycerid mehrerer fester, fetter Säuren dargestellt, aus deren Gemenge sich durch Krystallisation aus Alk

1) Berl. Ber. 9, 890.

253. N. Rep. Ph

2) Ch. Soc. J. 1876, 1, 175 R. Soc. 3) Compt. rend. 82, 1  
Proc. 25, 60. Ann. Ch. Ph. 180, auch Jahresb. f.

Fettes Oel des chi

72° schmelzende fe  
e später Elaeost  
, 11,16 % H und  
 $C^{17}H^{20}O^2$ . Im Va  
n; bei gewöhnliche  
ährend eine, noch  
estillirt.

an das flüssige Oel  
icht alkoholischen  
r gebildeten Seife  
erin, andererseits e

Sehr unvollständig  
misches zwischen Fl  
ch Umkrystallisiren  
ge Säure nur schwi  
S. Cloëz zuerst Ma  
nt, hat die Formel

schmilzt bei 48°, i  
wefelkohlenstoff, fi  
absorbirt sehr rasc  
ahmen 8,5 Thle. Sa  
, durchsichtige Ma  
t sie in die isomere  
, gesättigte alkohol  
te, so scheiden sich  
in Alkohol schwer  
: der Elaeomargarin  
ssigen Elaeococcaöl  
er Lösung, wobei  
allisiren aus Alkoh  
 $C^{17}H^{20}KO^2$ . Die e  
scheidet auf Zusatz  
perlmutterglänzende  
erden durch Fällung  
öslich in Aether.

laeolsäure; sie  
ng ihres Calciumsa  
dem Presspapier d  
ihr Calciumsalz mi

t exponirt gewesene  
Cl. zuerst zur Ana-  
n und deshalb für

Salzsäure. Sie ist isomer mit den beiden beschriebenen Säuren. Ihr Bleisalz ist löslich in Aether. Am Lichte bleibt sie ebe ändert wie ihre alkoholische Lösung. — Versuche aus den bes Säuren nach Berthelot's Verfahren die Glyceride zu erzeu keine Resultate. Die erhaltenen Producte waren flüssig un beim Verseifen nicht wieder die ursprünglichen Säuren. suche führten jedoch zu dem bemerkenswerthen Resultat, wohl die Elaeomargarinsäure als auch die Elaeostearins Erhitzen für sich auf 175 bis 180° während ca. 20 Stunc rührung mit Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure in l übergehen. Die Umwandlung ist schon bei 125° theilw treten. Bei dieser Umwandlung tritt weder Wasser noch e wasserstoff auf. Aus seinen Untersuchungen zieht S. Schluss, dass das Elaeococaoöl eine Mischung von Olein i margarin ist, denn es liefert bei der Verseifung neben Glyco margarinsäure und Oelsäure. Bei der Belichtung geht i margarin in Elaeostearin und Elaeolin über, während Ol ändert bleibt, denn die Verseifung des belichtet gewesener Elaeostearinsäure, Elaeolsäure, Oelsäure und Glycerin. E das frische Oel auf 180° bei Ausschluss der Luft so verli Eigenschaft am Lichte fest zu werden, da es vollständig i und Olein übergeht, denn es gibt dann bei der Verseifung cerin, Elaeolsäure und Oelsäure.

Organische Bestandtheile der Gerste und de (G. Kühnemann <sup>1</sup>.)

Vicin, Bestandtheil der Samen von *Vicia sativa*. (hausen <sup>2</sup>.) R. gibt einiges Nähere über das Verhal Körpers zu Reagentien. Bei Zersetzung mit Schwefelsäur Verbindung,  $2(C^{11}H^{19}N^{10}O^6) \cdot 5SO^3$  entstehen. — Bezüglich rigen sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

## Thierstoffe.

Uebr das Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im T (E. Salkowski <sup>3</sup>.)

Ueber Cholesterin (aus Gehirn) veröffentlichte W. litzky <sup>4</sup>) eine Reihe zum Theil negativer Resultate. — wirkung von  $NaOC^2H^5$  auf das Chlorid,  $C^{26}H^{45}Cl$ , en

-1) Berl. Ber. 9, 1385. Vgl. auch Berl. 3) Berl. Ber. 9, 140. Phar Ber. 8, 202; 387. 15, 303.

2) Berl. Ber. 9, 301. Vgl. Jahresber. 4) Berl. Ber. 9, 1310. f. r. Ch. 1873, 431.

Wasserstoff,  $C^{26}H^{42}$ , 1

in Aether und etwas in A

— Bei Einwirkung von

ein in Aether lösliches Ha

1 Substanz  $(C^{26}H^{42})^2 \cdot HCl$ .

zu  $C^{26}H^{44}$ ; dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alkohol

her in Pyramiden und schmilzt gegen  $90^\circ$ . — Jodwasserstoff,

od und Phosphor reduciren das Cholesterin zu  $C^{26}H^{42}$ .

Einwirkung von Natrium auf Cholester

stoff.

h P. Latschinoff <sup>1)</sup> bildet sich bei

ns mit  $K^2Mn^2O^8$  als Hauptproduct die

ur mit den Alkalimetallen lösliche Salze

id in Wasser, Alkohol und Aether nicht

eb. Die Salze sind amorph.

le löst sich nach J. Löwe <sup>2)</sup> in kalter

upferlösung auf; bei Zusatz von  $HCl$

ssliche Gallerte aus. Wolle, Baumwolle

löst.

irn. Extraction mit Alkohol. C

3elmi <sup>4)</sup> Ueber einige flüchtige Proc

Battistini <sup>5)</sup> und A. Morrigia <sup>6)</sup>.

s dem menschlichen Körper.

bestimmung im Harne. (W. P. W

ersuchung eines Falles von Cystinuri

<sup>3)</sup>.)

le. Derivate der Säuren. (J. La

rins, durch Lösen des Oxyds in Ta

ge Krystalle,  $C^2H^6NSO^3Ag$ , leicht lösl

in Alkohol, unlöslich in Aether. Q

$(C^2H^6NSO^3)^2Hg$ . Weiss, kaum krystalli

in kaltem, sehr wenig löslich in heisse

ol. Bleisalze;  $(C^2H^6NSO^3)^2Pb$ , weis

1 Wasser, zieht  $CO^2$  an.  $2[(C^2H^6NSO^3)^2I$

e Prismen. Cadmiumsalz,  $(C^2H^6NSO^3)^2Cd$

nisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, '

ber. 9, 1311.

pol. J. 222, 274.

wa. 84, 158. Monit. scient.

1284.

1. it. 6, 468.

2. it. 5, 472.

6) Gaz. ch. it.

7) Bull. soc. ch.

8) Ann. Ch. 18

9) Lund. Uni

Bull. soc. c

9, 853.

salz,  $(C^{26}H^{66}NSO^3)^2Ca$ , sehr leicht lösliche Nadelchen  
salz,  $C^{26}H^{66}NSO^3Na$ , zerfliessliche, krystallinische Masse  
bildet ferner mit  $Hg^2O$  das Oxydsalz neben  $Hg$ ; es  
nicht mit  $CuO$ ,  $ZnO$  und  $MgO$ .

**Chologlycolsäure**  $C^{26}H^{41}O^7$  entsteht bei Einwirkung  
petriger Säure auf Glycocholsäure. Die Säure  
nicht krystallinisch erhalten werden. Mit verdünnter  
sie Glycolsäure. — Chologlycols. Natrium  
amorph, durchscheinend, sehr löslich in Wasser. Die  
liche Lösung gibt keinen Niederschlag mit  $Ba$ ,  $Ca$  und  
fällt dagegen  $Ag$ -,  $Hg$ -,  $Pb$ -,  $Cu$ - und  $Zn$ -salze flockig  
cols. Barium  $(C^{26}H^{41}O^7)^2Ba + 3H^2O$  schlecht ausgebildet  
löslich in Alkohol. Silbersalz,  $C^{26}H^{41}O^7Ag$ , flockig  
lich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmilzt

Cholalsäure mit Glycocolle erhitzt bildet  $C^{26}H^{39}NO^4$ . Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser  
lich in Alkohol und Holzgeist, leicht löslich in Aether  
form. Scheint auch beim Erhitzen der Glycocolle  
stehen.

Zur Pettenkofer'schen Gallensäurereaction

F. Hoppe-Seyler<sup>2)</sup>. Identität des durch  
Hämatin's entstehenden Farbstoffes mit Urobili  
duction auch aus Bilirubin zu erhalten).

Ueber Urobilin im Harne. (J. Essoff<sup>3)</sup>.)

**Choletelin; Hydrobilirubin.** L. Liebermann  
Bilirubin durch Natriumamalgam glatt und ohne  
Hydrobilirubin übergeführt wird. — Auch Cho  
steht glatt aus Bilirubin bei Einwirkung von salz  
— Endlich lässt sich Choletelin durch Natriumam  
drobilirubin überführen. Ebenso scheint sich Hyd  
wieder in Choletelin überführen zu lassen.

Einwirkung von Brom auf Bilirubin. (R. Maly<sup>4)</sup>)

»Beleuchtung der Untersuchungen über die Gallen  
R. Maly.« Offener Brief von J. L. W. Thudichum<sup>6)</sup>.

- |   |   |
|---|---|
| 1) C.Bl. d. Med. Wiss. 1875, 515. Z. anal. Ch. 15, 106.                                 | 5) Ann. Ch. 181, 1072, III. October.  |
| 2) Monit. scient. [8] 6, 1198. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 406. Berl. Ber. 7, 1065. | f. r. Ch. 1875, 406.  |
| 3) Pflüg. Arch. 12, 50. Z. anal. Ch. 15, 502.   | 6) Ch. News. 33, 154; 181, 242. Interessant für Chemiker besonders des Moleculargewichts sein. Ann. Ch. |
| 4) Pflüg. Arch. 11, 181. Z. anal. Ch. 15, 356.  |   |

lin. J. L. W.  
 nobrombiliv  
 löslich, in Alko  
 ng von Natrium  
 gens auf Galle  
 ul<sup>2)</sup> das Methy  
 werden soll. Ih  
<sup>3)</sup>.

**Hämatin.** (J. L.  
 ämatin enthält  
 phosphorhaltige  
 mium ein Doppel  
 stralanalytische  
 ).) Ueber das V  
 a des Blutes zeige  
 truve<sup>7)</sup>.)

er CO<sup>2</sup> beim G  
 ain<sup>8)</sup>.)

körper<sup>9)</sup>. (P. S  
 ng der erhaltenen  
 Eiweisskörper fü  
 e entstehenden S  
 $C^xH^{2x-1}NO^2$   
 (Asparaginsäuren  
 te der Einwirku  
 $n-1NO^4$  stellen n  
 roin zerfällt n  
 ei Einwirkung d  
 Allgemeinen. — S  
 haltung der gel  
 elatin und Ch  
 die Abhandlung

---

376, 2, 27. Monit. sc

. [3] 9, 266; aus Ré  
 e 1875, Nr. 15. p.  
 rt. Nr. 17.  
 1876, 2, 255; Ch. N

, 587; 1472.  
 , 883; Arch. Pharm  
 . auch E. Reicha  
 n. [3] 7, 587.

**Eiweisskörper.** Zusammenstellung von Angaben über diese Substanzen. (Hans Ludwig <sup>1</sup>.)

Zur Darstellung des dialysirten Eiweisses. (D. Huizinga)

Farbenreaction des Albumins. (A. Adamkiewicz)

Ueber Fäulniss des Albumins und seine Umwandlung in Fett. (A. Sécretan <sup>4</sup>.)

Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulnis mit Pankreas. (M. Nencki <sup>5</sup>.)

Ueber das Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbumin. (Is. Soyka <sup>6</sup>.)

Zusammenhang von Asparagin und Proteinsubstanz. (Sachsse <sup>7</sup>.)

Proteïnkrystalloide von *Bertholletia excelsa*. (Sachsse <sup>8</sup>.)

Untersuchungen über die Faserstoffgerinnung. (Olof Ivarsen <sup>9</sup>.)

Leim. Alkalische Leimlösung reducirt Quecksilberoxyd und Silberchlorid. (G. Bizio <sup>10</sup>.)

Bestimmung des Caseïn-, Albumin- und Fettgehalts der Milch. (N. Gerber <sup>11</sup>.)

Ueber den Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frisch- und Kuhmilch. (Leo Liebermann <sup>12</sup>.)

Eine neue Säure in der Stutenmilch: Equinsäure. (Duval <sup>13</sup>.) Kommt als Salz vor. Die Säure ist verschiedener Hippursäure; krystallisirt in schuppenförmigen Nadeln, lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Besitzt stechenden Geruch und thümlichen Geschmack.

Vertheilung des Farbstoffes in Eichen während des Wachstumsprocesses. (S. L. Schenk <sup>14</sup>.)

Grüner Farbstoff von *Bonellia viridis*. (S. L. Schenk)

Fäulnissgifte. (Panum <sup>16</sup>.)

1) N. Rep. Ph. 25, 335.

2) C.Bl. 1876, 387.

3) C.Bl. d. med. Wiss. 1875, 856. Z. anal. Ch. 15, 467. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 410.

4) Arch. sc. ph. nat. 55, 168.

5) Festgabe. Bern 1876.

6) C.Bl. 1876, 361; 377; 392. Pflüg. Arch. 12, 347.

7) C.Bl. 1876, 584 aus Sitzungs-Ber. d. Naturf.-Ges. z. Leipz. 1876, 26.

8) C.Bl. 1876, 583 aus Sitzungs-Ber. d. Naturf. Ges. z. Leipz. 1876, 23.

9) Nova acta Soc. scient. Ups [8] 10, 1. Vgl. Bull. soc. ch. 183.

10) Gaz. ch. it. 6, 255. Aus Ber. 9, 1438.

11) Berl. Ber. 9, 656. Vgl. J. f. r. Ch. 1875, 411.

12) Ann. Ch. 181, 90.

13) Compt. rend. 82, 419. C.Bl. 18

14) Wien. Ber. 78, III. Februs

15) Wien. Ber. 78, II, 581.

16) Ann. chim. phys. [5], 9, 350

ingen über  
v. Gornj  
abe von  
alpetersau  
t enthielt  
Bildung  
gen Masse  
eit des K  
\*) dahin  
welche die  
ass bei di

—  
678. N. R



## Theoretische und physikalische Chemie.

### Theoretisch-chemische Untersuchungen.

T. Andrews<sup>1)</sup> hat seine Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Materie im Gaszustand unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen fortgesetzt. Darnächst nur mit Kohlensäure ausgeführten Versuche führen zu dem Schluss, dass die Ausdehnung eines Gases durch die Wärmemessen durch seine Volumzunahme bei constantem Druck oder die Zunahme des Drucks bei constantem Volum, weder in dem noch in dem andern Falle eine einfache Funktion seines anfänglichen Volums, beziehungsweise Druckes ist, sondern vielmehr eine complexe (zusammengesetzte), welche sich mit der Temperatur ver-

On the first principles of Chemistry, von E. J. Mills<sup>2)</sup>.

The calculus of chemical operations, von B. C. Brodie<sup>3)</sup>

On chemical notation, von M. P. Muir<sup>4)</sup>

Chemische Studien, von Dewar<sup>5)</sup>.

Bemerkungen über die wirkliche Existenz einer aus isolirten Atomen, vergleichbar den materiellen Punkten, bestehenden Materie von Berthelot<sup>6)</sup>.

A. Potilizin<sup>7)</sup> theilt eine neue Methode zur Bestimmung des Atomgewichts eines Elements aus dem bekannten Äquivalentgewichte desselben mit. Diese gründet sich darauf, dass durch Brom aus den Chlorverbindungen verdrängten Procente Atomgewichten der Elemente innerhalb einer jeden Gruppe des Mendeleeff'schen Systems direct proportional und 2) dass bei den horizontalen Reihen die Mengen des verdrängten Chlors den Valenzen derselben umgekehrt proportional sind. So wurde

1) R. Soc. Proc. 24, 455; Phil. Mag.

[5] 1, 78; Ann. chim. phys. [5] 8, 555; Ch. News. 88, 188.

2) Phil. Mag. [5] 1, 1.

3) R. Soc. Proc. 25, 83.

4) Phil. Mag. [5] 2, 1.

5) Ch. News. 88, 255.

6) Bull. soc. chim. 26, 50; Ann. chim. phys. [5] 9, 423; Compt. rend. 1129; 1226.

7) C. Bl. 1876, 577 und Berl. 1025.



H. K o m m r a t h <sup>1)</sup> liefert einen Beitrag zur Theorie der chemischen Verwandtschaft.

Auf ein sehr interessantes Schriftchen »La chimie dans l'espace« von v a n ' t H o f f <sup>2)</sup>, in welchem der Verf. »in ganz bestimmter und höchst glücklicher Weise« geometrische Anschauungen in die Lehre von der Constitution der Molecüle hereinzieht, muss verwiesen werden. Eine freie Bearbeitung in deutscher Sprache hat diese Broschüre durch F. H e r r m a n n <sup>3)</sup> erhalten.

Untersuchungen über die Constitution der chemischen Elemente und deren Verbindungen bei Annahme regelmässiger Lagerungen im Raume von C a s p. S i m m e n <sup>4)</sup>.

Ueber die atomistische Constitution der Körper, von d e S a i n t - V e n a n t <sup>5)</sup>.

**Körpermolecüle.** Nachweisung der Thatsache, dass die Molecüle der neueren Chemie durch Zusammenlegen von Tetraëdern und Oktaëdern atomistisch nachgebildet werden können von Wilhelm K n o p <sup>6)</sup>.

T h. Z i n c k e <sup>7)</sup> unterscheidet folgende Arten von **Isomerie**: 1) M o l e c u l a r i s o m e r i e, hervorgerufen durch die verschiedene Stellung resp. Gruppierung der chemisch identischen Molecüle; 2) A t o m i s o m e r i e im gewöhnlichen Sinne, bedingt durch die verschiedene Gruppierung oder Bindung der Atome innerhalb des Molecüls; 3) eine zweite Art von Atomisomerie, veranlasst durch die verschiedene, räumliche Stellung der sonst gleichartig gruppirten Atome, eine Isomerie, die nur dann eintreten kann, wenn die Verbindung ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält (vergl. v a n ' t H o f f). Als Beispiel von Molecularisomerie werden die beiden Benzophenone angeführt (physikalische Isomerie) und als Beispiele der letzten Art von Isomerie die beiden Hydrobenzoïne. Die erste und dritte Art von Isomerie erlauben eine leichte Ueberführbarkeit einer Modification eines Körpers in die isomere.

On Isomerism von M. P. M u i r <sup>8)</sup>.

Theorie der physikalischen Isomerie von A. L a u b e n h e i m e r <sup>9)</sup>.

Ueber den Einfluss der Polymerisation bei chemischen Verbindungen von J. L ö w e n t h a l <sup>10)</sup>.

Auf die Abhandlung: zur Statistik chemischer Verbindungen von H. S c h i f f entgegnet F. F l a v i t z k y <sup>11)</sup>, dass er die

1) Berl. Ber. 9, 1392.

2) Rotterdam, 1875.

3) Braunschweig bei Vieweg 1877.

4) Basel 1876.

5) Compt. rend. 82, 1223.

6) Leipzig 1876.

7) Ann. Ch. 182, 241.

8) Phil. Mag. [5] 2, 161.

9) Berl. Ber. 9, 766.

10) N. Rep. Ph. 25, 641.

11) Berl. Ber. 9, 267.



von Petterson <sup>1)</sup> bestimmt. Nachstehende Tabelle gibt einige der von ihm erhaltenen Resultate:

Differenz von dem K-Salz.	S u l f a t e Mol. Vol.	Diff. der Mol. Vol.	S e l e n a t e Mol. Vol.	Differenz von dem K-Salz.
0	$K^2SO^4$ 65,37	6,54	$K^2SeO^4$ 71,91	0
9,19	$(NH^4)^2SO^4$ 74,56	6,89	$(NH^4)^2SeO^4$ 81,45	9,54
7,90	$Rb^4SO^4$ 73,27	6,70	$Rb^2SeO^4$ 79,97	8,06
22,8	$Cs^2SO^4$ 88,1	6,5	$Cs^2SeO^4$ 94,6	22,7

Die Tabelle zeigt: 1) dass in der Reihe der Sulfate und Selenate von K  $NH^4$ , Rb, Cs das Molecularvolumen durch Substitution von  $SeO^4$  für  $SO^4$  regelmässig um circa 6,6 erhöht wird <sup>2)</sup>; 2) dass die Substitution von  $(NH^4)^2$ ,  $Rb^2$ ,  $Cs^2$  an der Stelle von  $K^2$  eine Vergrösserung des Volumens um 9,8 und 23 verursacht bei den Selenaten wie bei den Sulfaten.

Für die Alaunarten ergeben sich ähnliche Regelmässigkeiten. Bei dem Versuch, das Volumen der wasserfreien Alaune zu messen, fand Verf., dass die Alaune sich nur ausnahmsweise im wasserfreien Zustand ohne Zersetzung erhalten lassen; dass aber dann das Volum des wasserfreien Alauns vollkommen gleich der Volumina der Componenten ist.

Bezüglich der Doppelsulfate und Selenate von Co, Ni, Cu kommt P. zu Resultaten, welche zu der Annahme berechtigen, dass diese Salze durch Anlagerung der Moleküle der Componenten an einander, ohne Contraction entstehen.

Schliesslich bestimmte P. das Volumen von Krystallen, welche aus gemischten Lösungen von schwefelsauren und selensauren Salzen krystallisirt waren; Zweck dieser Versuche war die Bestimmung der Variation des Molecularvolumens der Verbindung mit dem wechselnden Gehalt derselben an  $SO^4H^2$  und  $SeO^4H^2$ ; um hieraus eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob der Isomorphismus dieser Salze nur in einem Zusammenkrystallisiren oder in einer Vertretung der Gruppe  $SO^4$  durch  $SeO^4$  innerhalb des Moleküls besteht. Auf Grund seiner Versuche erklärt Verf. den Isomorphismus der Selen- und Schwefelsäureverbindungen dahin, dass derselbe in einem innigen Zusammenkrystallisiren derselben besteht.

In einer Abhandlung, betitelt »Untersuchungen über die

1) Berl. Ber. 9, 1559; 1676; Originalabhandlungen in Nova Acta Reg. Soc. Ups. Ser. III.

2) Diese Regelmässigkeit wurde noch bei vielen andern isomorphen Selenaten und Sulfaten beobachtet.



zweiten Methode gefundenen; für alkoholische Lösungen dagegen waren die nach beiden Methoden gefundenen Werthe einander gleich. Darnach würde Glas von wässrigen Salzlösungen nicht benetzt werden und der Randwinkel etwa  $25^\circ$  statt (wie gewöhnlich angenommen wird)  $0^\circ$  betragen; für alkoholische Lösungen aber ist der Randwinkel  $= 0^\circ$ . Im Uebrigen verhalten sich wässrige und alkoholische Salzlösungen ziemlich gleich. Bei verschiedenen Lösungen desselben Salzes nimmt die Cohäsion mit der Concentration zu; die spec. Cohäsion dagegen ändert sich weit weniger und nimmt im Allgemeinen mit steigender Concentration ab.

Aequivalente Mengen verschiedener Chloride (von gleichem Chlorgehalt) zu derselben Menge Wasser gebracht, geben Salzlösungen von nahezu gleicher Cohäsion oder Oberflächenspannung.

Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen von A. Sprung <sup>1)</sup>.

Ausfliessen von Quecksilber aus Capillaren, von W. Spring <sup>2)</sup>.

Die Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen studirte S. v. Wroblevsky <sup>3)</sup>. Das von ihm angewandte Diaphragma bestand aus einer 0,4 Mm. dicken Messingplatte mit mehreren hundert Löchern von 1,25 bis 1,5 Mm. Durchmesser. Dieses Diaphragma war mit einer äusserst dünnen Kautschukmembran (0,034 Mm.) überspannt. Verf. stellte die Versuche so an, dass er die Geschwindigkeiten mass, mit welchen eine gegebene Gasmenge bei verschiedenen Drucken durch die Kautschukmembran diffundirte. Verf. wählte zu seinen Versuchen zunächst Kohlensäure, dann aber auch 2 Gasgemische, von denen das eine aus Kohlensäure und Wasserstoff, das andere aus Kohlensäure und Luft bestand. Die angestellten Versuche ergaben, dass die Geschwindigkeit, mit welcher eine gegebene Gasmenge durch eine Kautschukmembran diffundirt, dem Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran proportional ist.

Durchdringung des Platins mit electrolytischen Gasen von H. Helmholtz <sup>4)</sup>.

Ueber die »Capillaraffinität«, von E. Chevreul <sup>5)</sup>.

Ueber die Metallreductionen hervorgebracht in Capillaren, von Becquerel <sup>6)</sup>.

Die C. Ludwig'sche Secretionstheorie findet durch eine von F. Posch ausgeführte durch R. Maly <sup>7)</sup> mitgetheilte Arbeit einen wichtigen Stützpunkt, indem sie ein Verständniss für die Absonderung des sauren Harns aus alkalischem Blute schafft. Durch die

1) Pogg. Ann. 159, 1.

2) Bull. Acad. Belg. [2], 42, 333.

3) Pogg. Ann. 158, 539.

4) Pogg. Ann. 159, 416.

5) Compt. rend. 88, 682.

6) Compt. rend. 82, 354.

7) Berl. Ber. 9, 164.





schen 30 und 100 Atmosphären liegenden Drucke stärker und endlich wieder weniger als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz es erfordert, zusammendrückt. Die Vff. kommen schliesslich zu dem Resultat, dass eine bestimmte Masse eines Gases, wenn sie durch einen starken Druck comprimirt oder wenn sie in einem grossen Raum zerstreut ist, einem starren oder flüssigen Körper analog ist: eine bedeutende Aenderung des Druckes ändert unter diesen Bedingungen nur unbedeutend ihr Volum.

Mendelejeff und N. K a j a n d e r <sup>1)</sup> bestimmten den **Ausdehnungscoefficienten** der Luft zwischen 0,<sup>m</sup>75 und 0,<sup>m</sup>77 Druck zu 0,0036843. Dieselben bestimmten die **Ausdehnungscoefficienten** von Gasen verschiedener Dichte, bestätigten hiebei die schon von Regnault beobachtete Abhängigkeit des Ausdehnungscoefficienten eines Gases von seinem Moleculargewicht. Mit der Vergrösserung des Moleculargewichts steigert sich zugleich der Ausdehnungscoefficient der Gase  $H^2$ ,  $CO$ ,  $N^2$ , der Luft,  $CO^2$ ,  $N^2O$  und  $SO^2$ .

Schmelzen und Ausdehnung der Metalle, von P. de Heen <sup>2)</sup>.

Thermische Ausdehnung der Mischungen von Wasser und Alkohol, von Th. H o h <sup>3)</sup>.

## Mechanische Wärmetheorie und Wärmeleitung in Gasen.

Ueber das Gesetz der Zusammendrückbarkeit und die Ausdehnungscoefficienten verschiedener Dämpfe, von B e c q u e r e l <sup>4)</sup>.

L. P f a u n d l e r <sup>5)</sup>, über Differential-Luftthermometer.

R. C l a u s i u s <sup>6)</sup> erklärt die ihm von v. Oettingen <sup>7)</sup> gemachten Einwendungen gegen seine Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie für ungerechtfertigt.

Unter dem Titel: **Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf das Studium der unzersetzt flüchtigen Flüssigkeiten, einfache Beziehungen zwischen den latenten Wärmen, den Atomgewichten und den Dampftensionen** entwickelt R. P i c t e t <sup>8)</sup> eine Reihe von Betrachtungen, welche ihn zu nachstehenden Resultaten führen:

1) Alle Flüssigkeiten haben dieselbe Cohäsion.

2) Die Ableitung des Logarithmus des Quotienten der Tensionen

1) Compt. rend. **82**, 450.

2) Bull. Acad. Belg. [2], **41**, 1019.

3) Pogg. Ann. **158**, 334.

4) Compt. rend. **83**, 333.

5) Wien. Ber. **72**, II, 729; siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 481.

6) Pogg. Ann. **159**, 327.

7) Pogg. Ann. Ergzb. **7**, 83.

8) Arch. sc. ph. nat. **55**, 66; Ann. chim. phys. [5] **9**, 180; im Auszug Compt. rend. **82**, 260.



dient sich E. Wiedemann <sup>1)</sup> eines Apparates, der vor dem Regnault'schen hauptsächlich den Vorthail einer bedeutenden daher auch Zeit- und Geldersparniss voraus hat. W. Vorthail dadurch, dass er die 10 Meter lange Messing spirale des Regnault'schen Apparates, welche zur E Gase diente, durch einen 11 Cm. langen, 4 Cm. weit Kupferspähen gefüllten Cylinder ersetzte, wodurch weit grössere Oberfläche zur Wärmeaufnahme geboten mit dem neuen Apparat erzielte Genauigkeit steht der erreichten nicht nach.

Mittelst dieses Apparats untersuchte der Verf. die Temperatur auf die spec. Wärmen verschiedener Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4$ ,  $\text{N}^2\text{O}$ ,  $\text{NH}^3$ ); bezüglich der gewonnenen auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Auf die Erwiderung, welche A. Kundt und E. auf eine Notiz von A. Naumann <sup>2)</sup> bringen, gibt berichtigende Antwort, dahin gehend, dass es schon 8 Jahre <sup>4)</sup> vor dem durch R. und W. ausgeführte die specifische Wärme des als einatomig v Quecksilberdampfs nach einem von ihm gegebenen, (der Moleküle berücksichtigenden Ausdruck genau so g habe, wie K. und W. dieselbe jetzt durch den Vers haben.

Ueber das Verhältniss der beiden spec. Wärmen d Ch. Simon <sup>5)</sup>.

Ueber die theoretische und experimentelle Bestimm hältnisses der beiden spec. Wärmen vollkommener Gase cüle einatomig sind, von Y. Villarceau <sup>6)</sup>.

Ueber das Gesetz von Dulong und Petit, v reil <sup>7)</sup>.

Beziehungen zwischen den chemischen Aequivalent und ihren Absorptionsvermögen für Wärme, von Aym

1) Pogg. Ann. 157, 1; Arch. sc. ph. nat. 56, 273.

2) Berl. Ber. 8, 1514 und Jahresb. f. r. Ch. 1875, 434.

3) Berl. Ber. 8, 1063.

4) Ann. Ch. Ph. 142, 264.

5) Phil. Mag. [5] 2, 47 88, 726.

6) Compt. rend. 82, 11

7) Bull. soc. chim. 2 rend. 82, 1308.

8) Bull. soc. chim. 26,



daher verschwinden, wenn alle bei der Wechselwirkung der Säuren und Basen reagirenden und resultirenden Körper als wässrige auftreten könnten. Die Untersuchungen Th.'s über die Lösung der Pb- und Tl-Verbindungen zeigen wenigstens für diese, dass die Differenz in der scheinbaren Neutralisationswärme Wasserstoffsäuren, aus der ungleich grossen Lösungswärme Iodverbindungen entspringt.

Die Resultate einer thermischen Untersuchung der Neutralisationsphänomene der Phosphorsäure von Berthelot und Guinée werden von J. Thomsen<sup>1)</sup> auf Grund früherer Versuche vollständig bestätigt; Th. macht darauf aufmerksam, dass B. und L. diese Uebereinstimmung entgangen sei.

Die Wärmetönung bei der Bildung und Zersetzung einer Reihe von Goldverbindungen wurde von J. Thomsen bestimmt. Der Verf. unterwarf zunächst die Darstellung der wichtigsten Goldverbindungen einer Controle (vgl. J. pr. 337) und die directen Resultate der einzelnen Versuche sind folgende:

Reaction: HClAq.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(AuCl <sup>3</sup> Aq, HClAq)	4530 C.	Verbindung des Goldchlorids mit
(AuBr <sup>3</sup> Aq, HBrAq)	7700	des Goldbromids mit B
		stoff.
(AuCl <sup>3</sup> Aq, 3HBrAq)	15210	Zersetzung des Goldchlorids durch B
		stoff.
(AuBr <sup>3</sup> Aq, 3HClAq)	4280	Zersetzung des Goldbromids durch
(AuCl <sup>3</sup> HAq, 4HBrAq)	13800	des Wasserstoffgoldchlorids
		Bromwasserstoffsäure.
(AuBr <sup>3</sup> HAq, 4HClAq)	—510	Zersetzung des Wasserstoffgoldbromids
		Salzsäure.
(AuO <sup>3</sup> H <sup>3</sup> , 4HBrAq)	36780	{ Neutralisationswärme des Goldes
(AuO <sup>3</sup> H <sup>3</sup> , 4HClAq)	22970	
(AuCl <sup>3</sup> Aq, 2SO <sup>3</sup> Aq)	83600	{ Reduction der löslichen Haloïdverbindungen
(AuBr <sup>3</sup> HAq, 2SO <sup>3</sup> Aq)	61790	
(3AuCl, HClAq)	4980	{ Zersetzung des Chlorürs und Bromürs
(3AuBr, BrHAq)	3650	
(2AuBr, SO <sup>3</sup> Aq)	42760	{ Reduction des Bromürs und Jodürs
(2AuJ, SO <sup>3</sup> Aq)	23400	
(AuCl <sup>3</sup> Aq, 3KJAq)	45660	Neutrales Goldchlorid durch Jodkalium
		ersetzt.
(AuBr <sup>3</sup> H + 5H <sup>2</sup> O, Aq)	—11400	{ Directe Messung der Lösungswärme
(AuCl <sup>3</sup> , Aq)	+4450	
(AuBr <sup>3</sup> , Aq)	—3710	
(AuBr <sup>3</sup> , HBrAq)	+3880	Indirecte Messung derselben für A

1) Berl. Ber. 9, 162.

2) Pogg. Ann. 140, 90.

3) J. pr. Ch. 18, 348.



Ueber die Lösungswärme der Niederschläge und anderer wenig löslicher Körper, von Berthelot <sup>1)</sup>.

Wärmetönnung bei der Bildung von Ozon (Berthelot <sup>2)</sup>), Phosphorsäure <sup>3)</sup> (Berthelot und Long <sup>4)</sup>), Verbindungswärme des Bors und Siliciums mit Chlor und (L. Troost und P. Hautefeuille <sup>5)</sup>); Bildungswärme d lens (Berthelot <sup>6)</sup>), der Aether <sup>7)</sup>, [Verbindung der Koh stoffe mit Haloïdsäuren <sup>8)</sup>]; Wirkung der rauchenden Sch auf Kohlenwasserstoffe <sup>9)</sup>]; Wirkung des Schwefelsäuremo auf die Alkohole <sup>10)</sup>]; Wirkung der Salpetersäure auf di wasserstoffe und Alkohole <sup>11)</sup>); thermische Untersuchungen Bildung der Alkohole und über die Aetherification <sup>12)</sup>); Bildung der Aether <sup>13)</sup>); über die Aether der Haloïdsäuren die Bildung der Amide <sup>14)</sup> (Berthelot); des Natrium (Berthelot) <sup>15)</sup>.

Untersuchungen über Aldehyd von Berthelot <sup>16)</sup>.

Ueber die Zersetzung des Ammoniumnitrats durch d und die Flüchtigkeit der Ammoniumsalze von Berthelot

Thermische Untersuchungen über die Bildung »zweiei Propylaldehyde« (Berthelot <sup>17)</sup>) und über die hydroschwei (Berthelot <sup>18)</sup>), über die Bildung von Hydroxylamin ( lot) <sup>19)</sup>.

Calorimetrische Untersuchungen über die Carbüre, Si Borüre des Eisens und Mangans von L. Troost und P. feuille <sup>20)</sup>.

Ueber die Constitution der gelösten Salze und Säure thelot <sup>21)</sup>) und der Phosphate (Berthelot und Lougi

1) Ann. chim. phys. [5] 9, 43.

2) Bull. soc. chim. 26, 56; Compt. rend. 82, 1281.

3) Ann. chim. phys. [5] 9, 18.

4) Ann. chim. phys. [5] 9, 23.

5) Ann. chim. phys. [5] 9, 70.

6) Ann. chim. phys. [5] 9, 165; Compt. rend. 82, 24.

7) Ann. chim. phys. [5] 9, 289.

8) Ann. chim. phys. [5] 9, 292; Compt. rend. 82, 122.

9) Ann. chim. phys. [5] 9, 297; Compt. rend. 82, 185.

10) Ann. chim. phys. [5] 9, 307; Compt. rend. 82, 243.

11) Ann. chim. phys. [5] 9, 316.

12) Ann. chim. phys. [5] 9, 328; Compt. rend. 82, 293.

13) Ann. chim. phys. [5] 9, 1 rend. 82, 356.

14) Ann. chim. phys. [5] 9, 1 rend. 82, 397.

15) Ann. chim. phys. [5] 9, 1 rend. 82, 399.

16) Compt. rend. 82, 400.

17) Ann. chim. phys. [5] 9, 1 rend. 82, 119.

18) Bull. soc. chim. 26, 1 rend. 82, 932.

19) Compt. rend. 82, 413.

20) Compt. rend. 82, 416.

21) Compt. rend. 82, 473.

22) Ann. chim. phys. [5] 9

23) Ann. chim. phys. [5] 9

24) Ann. chim. phys. [5] 9





hydrats) bildet sich bei einer gewissen Temperatur eine Verbindung von Salz und Wasser, die als Ganzes erstarrt: Kryohydrat.

3) Wenn Lösungen, welche concentrirter als das 1 sind, unter 0° abgekühlt werden, so scheidet sich entwässertes Salz oder ein Hydrat ab, das mehr Salz enthält als das Kryohydrat.

Im Anschluss an die Salze hat F. G. auch noch einige (Gummi arabicum, Eiweiss, Gelatine) untersucht. Bezüglich der gefundenen Resultate, sowie sämmtlicher an seine Verknüpfungen Betrachtungen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Das Prinzip der ungleichen Molecülzustände, angewandt zur Erklärung der übersättigten Lösungen, der überschnittenen Siedeverzüge, der spontanen Explosionen und des Kryotherms amorpher Körper von L. Pfaundler <sup>1)</sup>.

Ueber übersättigte Salzlösungen von J. G. Grenfell

Ueber das Wesen des weichen oder halbflüssigen Zustandes; über Regeneration und Rekristallisation von L. Pfaundler

Neue Methode, die Schmelzpunkte der Metalle, sowie derer die Wärme schlecht leitender Stoffe mit Genauigkeit zu bestimmen von C. Himly <sup>4)</sup>.

Bestimmung des Schmelzpunktes, der Wärmecapacitäten und Schmelzwärme des unterschwefligsauren Natriums von v. Trentinaglia <sup>5)</sup>.

Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte, vornehmlich derjenigen metallischer Salze von Thomas Carnelley <sup>6)</sup>.

Verdunstung von Flüssigkeiten in Gasen von W. Mann <sup>7)</sup>.

Verdampfung überhitzter Flüssigkeiten von D. Gerrens

Das Welter'sche Gesetz und die latente Vergasungswärme des Kohlenstoffs von G. Bethke und F. Lürmann <sup>8)</sup>.

Ueber die Bestimmung des Erstarrungspunktes der Flüssigkeiten insbesondere des Schwefels von D. Gernez <sup>10)</sup>.

1) Wien. Ber. 78, II, 574.

2) R. Soc. Proc. 25, 124.

3) Wien. Ber. 78, II, 249.

4) Dingl. pol. J. 220, 529.

5) Wien. Ber. 72, II, 669.

6) Ch. Soc. J. 1876, 1, 489; Ch. News. 34, 281.

7) Arch. Pharm. [3], 9, 4

8) Ann. chim. phys. [5] 7

9) Dingl. pol. J. 220, 11  
Schrift des Vereins d.  
Ingenieure, 1875, 645.

10) Compt. rend. 82, 115



Handhabung seines Apparates erleichtern: 1) kann man die Versuche in nicht graduirten Röhren ausführen, in der Weise, dass man der Einstellung des Pendelkathetometers entsprechend, ein Streifen auf die Barometerröhre klebt, die Röhre also dieser Marke mit Quecksilber füllt und das Gewicht der silbersäule bestimmt; der Quotient des Gewichts in Gram das Volumgewicht des Quecksilbers gibt das von dem benommene Volum mit hinreichender Schärfe.

2) Werden mehrere Methoden mitgetheilt, um die bei einer einheitlichen Temperatur zu beobachten; am erreicht man diesen Zweck dadurch, dass man, sobald silbersäule in dem Rohre stationär geworden ist, mittelst schukplatte, welche mit einem über den Spiegel des Quec vorragendem Eisengriffe versehen ist, die Mündung des Rohr wodurch das Quecksilber in der Röhre von dem in der trennt wird. Man lässt nun den Apparat erkalten und die Höhe der Quecksilbersäule ab, welche die gleichförratur der Luft angenommen.

3) Theilt Verf. noch eine Vereinfachung des Appar Erzeugung des die Barometerröhre umspülenden Dampf diese Modification, welche nur bei Anwendung des siedender Flüssigkeiten (Anilin, namentlich aber des beschaffenden Toluidins, Xylidins, Benzoësäure-, Meth; Amylätbers etc.) erforderlich wird, besteht im Wesent dass man den Dampf von unten in den Mantel strörsich verdichtende Flüssigkeit in den Siedekolben zurück Bei dieser Disposition des Apparates sind 100 bis 150 Cl keit hinreichend.

J. W. Brühl<sup>1)</sup> gibt eine Modification des schen Verfahrens der Dampfdichtebestimmung darauf beruht, bei Anwendung möglichst geringer Stoff bis 20 Mgrm.) das Vacuum so gross, als es die Hand Apparates erlaubt, zu machen. Auch er wendet ein Glas an (s. Hofmann vorher); der Inhalt jenes Vacuums wird Marke genau bestimmt; von dieser Marke an wird der einem kleinen Glaszylinder mit bekanntem Inhalt nach zu calibriert; aus dieser Calibrirung berechnet sich der von 1 Mm. Rohrlänge. Das Volumen eines abgesperr wird nun bestimmt, wenn die in Mm. ausgedrückte End Quecksilberkuppe von der Marke mit dem Cubikinhalte Rohrlänge multiplicirt und dieses Produkt zu dem ein

1) Berl. Ber. 9, 1368.



Ueber Gasbrenner von John Pattinson <sup>1)</sup>.

Ueber den Einfluss des Druckes auf Verbrennungsercheinungen berichtet V. Wartha <sup>2)</sup>. Verf. kommt in Ueberein-  
spruch mit E. Frankland <sup>3)</sup> zu der Ansicht, dass der  
Verbrennungsconsum einer Kerze dem Drucke umgekehrt proportional ist.  
Unter einem Luftdruck von 1,095 verbrannten per Stunde  
schnittlich 8,6 Gr. einer Stearinkerze, welche in freier Luft  
stündliche Gewichtsabnahme von ca. 9,9 Gr. zeigte. In verdünnter  
Luft nimmt die Leuchtkraft der Flamme ab, die Grösse der Flamme  
dagegen zu, so dass bei einem Druck von 0,09 die Flamme ganz  
verschwunden, der Umfang der Flamme aber um das Doppelte  
gewachsen ist.

A. Mitscherlich <sup>4)</sup> beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung  
des Verbrennungspunkts.

Studien über explosive Körper von Noble <sup>5)</sup>.

Zur Geschichte der explosiven Körper von Berthelot

Ueber die Explosion des Schiesspulvers von Berthelot

Bericht über die Abhandlungen von Noble und Abel  
Untersuchungen über Schiesspulver, von Morin und Berthelot

## Dissociation.

A. Horstmann <sup>6)</sup> wiederholt die Versuche von F. Berthelot <sup>10)</sup> über die Dissociation von Chlorsilberammoniak  
bestätigt im Wesentlichen die Angaben dieses Forschers.  
Die Versuche H's. liefern eine neue Stütze für den von Debray auf-  
gestellten Satz, dass der Gleichgewichtsdruck unabhängig von dem Grad  
der Zersetzung ist und nur von der Temperatur abhängt, und sie  
geben eine genügende Erklärung durch die von H. aufgestellte Disso-  
ciationstheorie fester Körper. Die nachstehende Tabelle enthält die  
Werte der Gleichgewichtsspannung für die beiden Verbindungsstadien  
des Chlorsilberammoniaks.

1) Ch. News. 33, 114.

2) J. pr. Ch. 14, 84.

3) Liebig's Jahresber. 1861, 89.

4) Berl. Ber. 9, 1171.

5) Phil. Transact. 165, 49.

6) Ann. chim. phys. [5] 9, 145.

7) Compt. rend. 82, 469.

8) Compt. rend. 82, 487; Di-  
cussion 221, 43.

9) Berl. Ber. 9, 749.

10) Compt. rend. 64, 1259.



## Spectroscopie.

Theorie der Spectra, von Lockyer <sup>1)</sup>.

Neue Methode der Spectroscopie von Lockyer <sup>2)</sup>.

Beobachtung der ultrarothten Parthien des Sonnenspectrums  
Hilfe der Phosphorescenz von E. Becquerel <sup>3)</sup>.

Spectroscop mit fluorescirendem Oculare von J. L. So

Zur objectiven Darstellung des Sonnenspectrums  
F. Kepler <sup>4)</sup> die Linse durch einen, hinter dem Prisma  
lichen Hohlspiegel, welcher die Strahlen ein zweites Mal in  
kehrter Richtung durch dasselbe Prisma auf die Fläche zurück  
in welcher sich der Spalt befindet. Auf diese Weise erzie  
mit einer gegebenen Anzahl Prismen den doppelten Effekt.

Untersuchungen über die Spectra der Metalloide von A. J.  
stroem und F. R. Thalen <sup>5)</sup>.

Die Absorptionsspectren des Jods wurden von J. Con  
untersucht. Er fand, dass Jod in dünnen Blättchen, flüssig  
und braunrothe Jodlösungen (Lösungen in Alkohol, Jodl  
Chloroform etc.) ähnliche Absorptionsspectren geben; alle abs  
die blauen und violetten Strahlen vollkommen; am stärksten  
Absorption beim flüssigen Jod, etwas geringer bei festen Jo  
chen (sie erstreckt sich bei einem Blättchen von ca. 0,00101  
oder weniger Dicke bis über die Linie D hinaus) und am ger  
bei den oben erwähnten Jodlösungen. Die Absorptionsspectre  
letter Jodlösungen (Lösungen von J in CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl,  
SnCl<sub>4</sub>) unterscheiden sich von den angeführten Spectren da  
dass sie nur Licht von mittlerer Brechbarkeit (am stärkst  
Strahlen von der Wellenlänge 450 bis 560) absorbiren und  
rothes als violettes Licht durchlassen. Das Absorptionssp  
einer violetten Jodlösung gleicht dem, von Thalen <sup>6)</sup> beschrie  
des Joddampfes.

Auf eine Abhandlung über die Polarisation des I  
durch Jodkrystalle von J. Conroy <sup>7)</sup> muss verwiesen

Die Absorptionsspectren von Brom und Monochlorjod,

1) Compt. rend. 82, 1264. .

2) Ch. News. 38, 29.

3) Arch. sc. ph. nat. 57, 306; Compt.  
rend. 88, 249.

4) Arch. sc. ph. nat. 57, 319.

5) Berl. Ber. 9, 577.

6) Bull. soc. chim. 25, 183; ausführl.:

Jahresbericht d. r. Chemie. IV. 1876.

Nova Acta Societatis scie  
Upsaliensis [3] 9, 1875.

7) R. Soc. Proc. 25, 46.

8) Le spectre d'absorption de l  
d'Iode (Upsal 1869).

9) R. Soc. Proc. 25, 51.





ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In anderen Fällen erhält man dagegen eine Curve und dann lässt sich die Unabhängigkeit der spec. Rotation von q durch einen Ausdruck von der Form:  $[\alpha] = A + Bq + Cq^2 + \dots$  (II) oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten ausdrücken.\* Setzt man in den Formeln I und II  $q=0$ , so wie es resultirt also die Drehung des reinen activen Körpers; die bei flüssigen Körpern durch Versuche direct bestimmt werden, bei den meisten festen Körpern jedoch nicht. Landoldt untersucht in wie weit man berechtigt ist, den durch Extrapolation Constante A erhaltenen Werth als die spec. Drehung der Substanz anzusehen. Seine Versuche ergaben folgende Resultate: »Die spec. Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzlichen, sondern stetig fortschreitende Veränderungen. Ob dieselben Vermehrung oder Verminderung bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsäure bei der Vermischung mit verschiedenen Lösungsmitteln im Allgemeinen eine Zunahme, Nicotin und Campher stets eine Abnahme der spec. Rotation. Auf ein und denselben activen Körper wirken abnehmende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz verschiedenem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkte, in dem die Drehung der reinen Substanz berechnet, strahlenförmig auseinander gehen. Der Grad der Sicherheit, mit welcher sich das Drehungsvermögen eines reinen activen Körpers aus demjenigen der Lösungen berechnen lässt, ist bei jeder Substanz ein anhängiges, hängt von folgenden Umständen ab: a) von der Grösse der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz in der indifferenten Flüssigkeit erleidet; b) davon ob sich die Veränderung bei wachsendem q durch eine gerade Linie oder durch eine mehr oder minder gekrümmte Curve ausdrücken lassen; c) von der Concentration der Lösungen. Die Versuche zeigen, dass in den Fällen, wo die Formel (I) anwendbar ist, die Constante A noch wenige Zehntel Grade genau mit der wirklichen spec. Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die Lösungen mit dem Verdünnungsgrad  $q=50$  beginnen; ist dagegen die Anwendung der Formel (II) nöthig, so treten sofort Abweichungen von 1 Grad ein, sobald q grösser als 20 wird, d. h. sowie man Lösungen zu Grunde legt, welche weniger als etwa 80 pCt. an activer Substanz enthalten.

Aus allem dem geht hervor, dass wenn man die spec. Drehung verschiedener activer Körper unter einander vergleichen will



Neue Untersuchungen über chemische Erscheinungen, gebracht durch Funkenelectricität von Berthelot <sup>1)</sup>.

Ueber die Absorption freien und reinen Stickstoffs durch organische Materie bei gewöhnlicher Temperatur (Berthelot <sup>2)</sup> sorption von freiem Stickstoff und Wasserstoff unter dem der dunklen electrischen Entladung (Berthelot <sup>3)</sup>).

Ueber Polarisation der Electroden in luftfreiem Wasser Flemming <sup>4)</sup>.

Ueber einige merkwürdige Erscheinungen in Geissler'schen von Edm. Reitlinger <sup>5)</sup>.

Ueber das galvanische Verhalten des Goldes und eine n Nobili'scher Ringe von Schiel <sup>6)</sup>.

Metallisation organischer Substanzen um dieselben zur Art galvanischer Niederschläge tauglich zu machen von P. neuve <sup>7)</sup>.

Warren de la Rue und H. W. Müller <sup>8)</sup> beschreibt neue Modification ihrer 1868 <sup>9)</sup> beschriebenen silberbatterie; die neue Batterie besteht aus 3240 Element ihre electromotorische Kraft verhält sich zu der Daniell'schen 1,03 : 1. Die Wirkung dieser Batterie ist merkwürdig constant kann daher lange Zeit zu Versuchen mit Geissler'schen Röhren braucht werden. In Röhren von 2,54 Cm. Durchmesser durch den Strom einen Abstand von 81 Cm. zwischen den Polen Leichtigkeit <sup>10)</sup>.

Die Verf. schalteten zu diesen Versuchen regulirbare Widerstände in den Strom ein, mittelst welcher es ihnen in manchen Fällen gelang, die Schichtung so permanent zu machen, dass sie sich photographiren liess.

Die Bunsen'sche Batterie hat durch W. Gibbs <sup>11)</sup>, zwei Veränderungen erfahren, welche beide die Vermeidung schädlicher Wirkungen bezwecken. In dem einen Falle wurde die Salpetersäure durch Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure ersetzt, im andern findet sich die Kohle in einer conc. Lösung von Ammonium in Salpetersäure.

1) Compt. rend. 88, 983.

2) Bull. soc. chim. 26, 58; Compt. rend. 82, 1283; siehe auch diesen Bericht pag. 21.

3) Bull. soc. chim. 26, 98; Compt. rend. 82, 1357.

4) Ch. News 33, 52.

5) Wien. Ber. 78, 11, 685.

6) Pogg. Ann. 159, 493.

7) Compt. rend. 82, 1841.

8) Compt. rend. 81, 686 und Ann. 157, 290.

9) Compt. rend. 67, 794.

10) Compt. rend. 81, 746 und Ann. 157, 294.

11) Berl. Ber. 9, 186.



Lösung.	Spec. Gewicht.	$10^8 K^{18}$	$\frac{\Delta K}{K^{18}}$
$H^2SO^4$		Schwefelsäure.	
5	1,0331	1952	0,0121
10	1,0673	3665	0,0128
15	1,1036	5084	0,0136
:	:	:	:
50	1,3984	5055	0,0193
:	:	:	:
90	1,8167	1005	0,0320
95	1,8368	958	0,0279
97	1,8390	750	0,0286
99,4	1,8354	80	0,0400
$C^2H^4O^2$		Essigsäure.	
5	1,0058	11,47	0,0163
10	1,0133	14,30	0,0169
15	1,0195	15,18	0,0174
:	:	:	:
50	1,0600	6,93	0,0194
:	:	:	:
70	1,0685	2,20	0,0210
75	1,0693	1,37	0,0210
80	1,0690	0,76	0,0210
99,7	1,0485	0,0004	
$C^4H^6O^6$		Weinsäure.	
5	1,0216	56,2	0,0186
:	:	:	:
50	1,2672	49,9	0,0265
$H^2PO^4$		Phosphorsäure.	
5	1,0270	292	0,0100
10	1,0548	531	0,0104
:	:	:	:
50	1,3328	1943	0,0174
:	:	:	:
80	1,6192	917	0,0309
85	1,6763	730	0,0350
87	1,7001	663	0,0372.

Gelegentlich einer Untersuchung über das **electrische Leitungsvermögen des geschmolzenen Selens** beobachtete R. J. Moss <sup>1)</sup>, dass eine Stange dieses Elementes, welche sich in einer, mit dem Vacuum einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung

1) R. Soc. Proc. **25**, 22.



## Anhang.

### Apparate, Vorlesungsversuche.

N. C. Buck, eine einfache Filtrirpumpe (Amer. Ch.  
E. Hart, Filter für Schwefelsäure (Amer. Ch. 6, 28  
C. Bulk, einfacher Scheidetrichter (Berl. Ber. 9, 18  
C. Bulk, einfache Saug- und Druck-Luftpumpe (B  
1871).

B. Tollens, über Verbesserung der käuflichen B  
Filtrirpumpen (Berl. Ber. 9, 1539).

Hermann Fischer, Wasserstrahlpumpe zum Aus  
Luft (Berl. Ber. 9, 747).

Nicolae Teclu, Dampfstrahl-Luftpumpe (Pogg. 1  
8, 174).

Sourdat, Centrifuge für chemische Laboratorien (D  
222, 85).

Ernest Francis, über die Anwendung der Spr  
Pumpe beim Füllen von Barometer- und Thermometer  
Quecksilber (Ch. News 33, 68).

E. Drechsel, neue Waschflasche (J. pr. Ch. 13, 47  
Rob. Muencke, Gaswaschapparat als Aufsatz für  
wicklungsgefäße (Z. anal. Ch. 15, 62); eine andere W  
(Dingl. pol. J. 221, 138).

Fr. Bode, verbesserte Schluckflasche (Dingl. pol. J.  
Carl Antolik, verbesserter Giftheber (Pogg. Ann.

Wilh. Thörner, ein geeigneter Apparat zur fi  
Destillation im luftverdünnten Raume (Berl. Ber. 9, 1868

E. ter Meer, Retorte zur Destillation organisch-  
ciumsalze, behufs Darstellung von Ketonen oder Aldehy  
Ber. 9, 844).

Lecoq de Boisbaudran, neue Hähne von Glas  
(Bull. soc. chem. 25. 639).

T. Blodgett Britton, verbesserte Büretten (Amer.  
M. J. Dietl, einfacher Bürettenhalter (Z. anal. Ch.  
Rob. Muencke, Bürettenstativ (Dingl. pol. J. 222,





H. Landolt, Anwendung des Projectionsapparates in chemischen Vorlesungen (Berl. Ber. 9, 1849).

B. Delachanal und A. Mermet, nouveau tr'  
electrique (Bull. soc. chim. 25, 194).

Duclaux, Minimumthermometer (Dingl. pol. J. 2:  
Bulletin de la Société d'Encouragement: Mai 1876 p. 27

E. Reichert, verbessertes Bunsen'sches Eiscalorim  
pol. J. 220, 428).

J. Blair, Zink-Kohlen-Batterie (Dingl. pol. J. 219  
Scientific American, July 1875 Seite 68).

Hermann Kämmerer, Apparat zur Erklärung d  
säurefabrikation (Berl. Ber. 9, 1545).

Derselbe, Apparate zur Entwicklung von Chlor,  
Salzsäure u. s. w. (Berl. Ber. 9, 1548).

Karl Heumann, Apparat zur Demonstration  
mässigen Darstellung der Schwefelsäure (Berl. Ber. 9, 17

Karl Heumann, Anleitung zum Experimentire  
lesungen über anorganische Chemie; erste und zweite  
Braunschweig bei Vieweg 1876 und 1877.

R. Blindow, Verbrennung des Diamanten als Vo  
such (Berl. Ber. 9, 19).

Max Rosenfeld, Vorlesungsversuche zur Demon  
Explosion bei der Entzündung explosiver Gasgemische (  
157, 494; 158, 495).

V. Meyer, Vorlesungsversuch zur Demonstration d  
zunahme bei der Verbrennung (Berl. Ber. 9, 1666).

F. C. G. Müller, Vorlesungsapparat zur Synthese  
(Berl. Ber. 9, 1627).

G. Bruylants, Vorlesungsversuch um die directe  
von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff, sowie die Reaction,  
hellrothen Dämpfe  $N^2O^3$  und  $N^2O^4$  mit Wasser geben,  
(Berl. Ber. 9, 7).

Böttger, Vorlesungsversuche zur Demonstration c  
nung des Wassers und zur Beobachtung der Farbenverär  
Quecksiber- Silber- und Quecksilber-Kupferjodid beim  
(N. Rep. Ph. 25, 625).

F. C. G. Müller, Vorlesungsversuch: Bestimmung  
Gewichtes der Gase (Berl. Ber. 9, 1626).

B. Tollens, Versuche zur Demonstration der Zer  
Glases durch Wasser, zur Demonstation des Nachziehens  
durch verdunstende Flächen (Berl. Ber. 9, 1540 u. ff.).



## Autorenregister.

- Abel, F. A.; Verbindungen des Phosphors mit Kupfer 25; Schiessbaumwolle 156.
- Abeljanz, H.; Benzolkalium 224.
- Ackermann, Rich. Verhalten des Titans zum Eisen 88.
- Ackroyd, W.; Metachromismus 432.
- Adamkiewicz, A.; Farbenreaction des Albumins 409.
- Adams, G. W.; Licht auf Selen 18; neues Polariskop 436.
- und R. E. Day; Einfluss des Lichtes auf das electrische Leitungsvermögen des Selens 18.
- Ador, E. und A. Rilliet; Brom auf Nitrobrombenzole 225.
- Alexejeff, W.; Bromhydrat 10; Löslichkeit von Amylalkohol, Butylalkohol und Essigäther in Wasser und von Wasser in diesen Flüssigkeiten 113; Lösl. von Phenol in Wasser u. umgekehrt 249.
- Alland; Anilinschwarz 248.
- Almeida, G. Ozorio de; Meteor-eisen aus Brasilien 80.
- Amato, D.; Anilin u. Chloral 188.
- Anderson, Angolaholz 400.
- Andrews, T.; physikalische Eigenschaften der Materie im Gaszustand 411.
- Angström, A. J. und F. R. Thalen, Spectra der Metalloide 433.
- Annaheim, J.; Oxysulfobenzid 258.
- Anschütz, R. und G. Schultz; Bild. von Azobenzol 229; Phenanthrenchinon 343.
- Antolik, Carl; Giftheber 441.
- Arisqueta, P.; vergl. Spring, Walther u. P. Arisqueta.
- Armsby, H. P.; Schwefelsäure und Calciumphosphat 56.
- Armstrong; Nomenclatur organischer Verbindungen 103; Bildung von Thymochinon 267.
- und G. Harrow; Trichlorphenol und Tribromphenol und  $\text{Na}^2\text{SO}^3$  251.
- Aronheim, B.; Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von  $\text{MoCl}^5$  43. Isobutylchlorid und Chlor bei Gegenwart von  $\text{MoCl}^5$  116. Diphenylbild. 297. Tolybutylen 295.
- Arzberger; Präcisionswage 442.
- Arzruni, A.; sog. octaëdrischer Borax 48; Krystallform des Saffrols 399.
- Atterberg, A.; Ferrocyanverbindungen 81; 82; Chlornaphtaline 324; 325; Nitrochlornaphtaline 326; Chlornaphtylamin 327; Ortsbestimmung der Naphtalinderivate 370.
- Attfield, Chrysophansäure in Chrysarobin 380.
- Aubin, A.; vgl. Müntz, A. und E. Aubin.
- Austen, Peter Townsend; Dinitrodibrombenzole 228.
- Aymonnet; Beziehung zwischen den chemischen Aequivalenten der Körper und ihrem Absorptionsvermögen für Wärme 421.
- Baeyer, Ad.; Phtalin und Phtalidein des Phenols 303; Fluorescein und Orcinphtalein 309; 310.
- Balbiano, L.; inactiver Gährungs-Amylalkohol 130.
- Bandrowski, E.; Butylenguanamin 212; 213.
- Barbier, Ph.; Fluoren 302.
- Barbieri, J.; Nitroäthylazophenyl 230; Nitroäthylazotolyl 262.
- Bardy, Ch., vergl. Riche, A. und Ch. Bardy.
- Barré; Ammoniakentwicklung beim Zerbrechen von Stahlbarren 79.
- Barth, L.; Tetramethylammonium-eisencyanür 186; ätherartiges Derivat des Resorcins 255.
- und Senhofer; m-Benzoldisulfosäure 243; Phenol-m-sulfosäure 254; Dibenzamid 272; Phenolmetasulfosäure 355.
- Barth, M.; Brom und Natriumäthylat 119.
- Battistini, A.; vergl. Morrigia A. und A. Battistini.
- Bauer, R. L.; Beziehung zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent und den Moleculargewichten 420.
- Baumann, E.; Phenylschwefelsäure 250; Brenzcatechin im Pferde- und Menschenharn 255; Kresylschwefelsäure 263.



- 425; zur Geschichte der explosiven Körper 431; die Explosion des Schiesspulvers 431; Bildung und Zersetzung binärer Verbindungen durch die dunkle, electriche Entladung 436; chemische Erscheinungen, hervorgebracht durch Funkenelectricität 437; Absorption freien und reinen Stickstoffs durch organische Materie bei gewöhnlicher Temperatur 21; Absorption von freiem Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen, electriche Entladung 437.
- und Louginine; über Citronensäure und Phosphorsäure 425; über die Constitution der Phosphate 425.
- vergl. Morin und Berthelot.
- Berthold, G.; Fluorescenzerscheinungen 436.
- Bertoni, G.; Darstellung von Aethylnitrat 120.
- Bertrand, A.; Darstellung von Bromwasserstoff 10; Bildung galvanischer Niederschläge von Mg, Al, Cd, Bi, Sb, Pd 440.
- vergl. Finot, L. und A. Bertrand.
- Bethke, G. und F. Lürmann; das Walter'sche Gesetz und die latente Vergasungswärme des Kohlenstoffs 427.
- Bezold, W. v.; Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben 434.
- Bibra, Ernst v.; Gewinnung von Silber aus Cyansilberbädern 73.
- Biedermann, Rud. und Conen; Disuccinylphenylendiamin 237.
- Biellohoubeck, A.; Methylpropylcarbinol 131; versuchte Darstellung von Propylenglycol 146; Trichlorhydrin 149.
- Bidot, R.; vergl. Guyot, P. und R. Bidot.
- Binz; Salicylsäure und Kohlensäure 281.
- Bischoff, H.; Caryophyllinenroth 401.
- Bizio, G.; Reduction von HgO und HgCl<sup>2</sup> durch alkalische Leimlösung 409.
- Blackley, J. Galley; Urometer für klinischen Gebrauch 442.
- Blair; Zink-Kohlen-Batterie 443.
- Blatzbecker, A.; Benzoylisophtalsäure 315.
- Bleekrode, L.; electriche Leitung und Electrolyse in chemischen Verbindungen 440.
- Blindow, R.; Verbrennung des Diamanten 443.
- Bode, Fr.; Schluckflasche 441.
- Bodewig, C.; Glaucophan 40; Dato-lith 40; Krystallform der drei Din-  
nitrobenzole 226; Krystallform von p-Tolylphenylketon 307.
- Böhm, Jos.; Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern 375.
- Börnstein, E.; Glycolbereitung 142.
- Boernstein; o-Bromtoluol, Reindarstellung 260.
- Böttger, R.; Reaction auf Nitrite 22; Vorlesungsversuche: Ausdehnung des Wassers, Farbe der Quecksilberdoppeljodide 443.
- Böttlinger, C.; Ultramarin 60; Brenzcitronensäure 177; trockne Destillation der Weinsäure 181; Brenztraubensäure 183; Resorcin, NaOH und CO<sup>2</sup> 255; Chlor- und Bromsulfo-  
benzoesäure und Derivate 278; Uvitinsäurederivate 291.
- Bogdanoff; Azobenzol u. SbCl<sup>3</sup> 229.
- Boguski; Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung 42; Geschwindigkeit chemischer Reactionen 414.
- Boisbaudran, Lecoq de; Gallium 62; Fällung des Kobalts durch Zink 78; neue Hähne von Glas und Kork 441.
- Bondonneau, L.; Umwandlung amyllumartiger Substanz in Zucker 156.
- Bottomley, James, Jod und Borax 38.
- Bouilhon, E.; Nachweis von Fuchsin im Wein 246.
- Bourgoies, A.; vergl. Schützenberger, P. und A. Bourgoies.
- Bourgoin, Ed.; die Atomigkeit als Princip der Classification 412.
- Bourgoin, M. F.; Bernsteinsäure 172.
- Boussingault; octaëdrisches Eisenoxyduloxyd 81; Bildung von Silicium- und Kohlen-Platin 93; zwei Zuckerarten 153.
- Brame, Ch.; gerichtlich-chemischer Nachweis von Arsen 31.
- Brandenburg, Rudolf; vergl. Brunner, Heinrich und Rudolf Brandenburg.
- Bremer, J. W.; optisch active Aepfelsäure 180.
- Brimmer, C.; Bestandtheile der Angelicawurzel 375.
- Briosi, G.; Thätigkeit des Chlorophylls in den Reben 400; vergl. Paternd, E. und G. Briosi.
- Britton, T. Blodgett; Büretten 441.
- Brodie, B. C.; the calculus of chemical operations 411.
- Bros, Joseph, Bennet; Nachweisung des Anthracens 334.
- Brown, J. T.; Nachweisung des Anthracens 334.



- lung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wundertheorie 419.
- Clayden, Arthur, W. und Charles T. Heycock; Indiumspectrum 64.
- Clermont, Ph. de; Acetylpersulfocyanssäure 208; Phenyl-, Kresyl- und Naphtylsulfoharnstoff 217.
- Cléve, P. T.; Chlornaphtaline 324; 325; Dibromnaphtalin 326; Chlorbromnaphtalin 326; Nitronaphtalin-sulfosäure 330; Naphtionsäure 331; Sulfonaphtalid 331. Dioxynaphtalin 332; Ortsbestimmung bei Naphtalin-derivaten 370.
- Cloëz, S.; Elaeomargarinsäure, Elaeostearinsäure und Elaeolsäure 167; fettes Oel des chinesischen Oelbaums 403.
- Cloizeaux des; Microclin 41; Orthoklas 41.
- Cloud; Atacamit 67.
- Cöllen, Th.; Sulfo-p-chlorbenzoesäuren 277.
- Cohné, S.; fette Oele und Wasserstoffhyperoxyd 156.
- Collins; Enysit 68.
- Conen; vergl. Biedermann, Rud. und Conen.
- Conroy, Absorptionsspectra des Jods 433; Polarisation des Lichts durch Jodkrystalle 433.
- Coquillon, J. J.; Entzündbarkeit von Gemischen von Grubengas und Luft und eine merkwürdige Eigenschaft des Palladiums 42; Anilinschwarz 246.
- Corne, J.; Phosphor und Jodate 22.
- Cotton, S.; schwefels. Chinin-Phenol 391.
- Conncler, C.; Borsäureallylather 140.
- Crommydis; Bestimmung des Arsens 30.
- Crow, J. K.; Vanadintetroxyd 98.
- Cuno, E.; vergl. Nahnsen, M. und E. Cuno.
- Curie, J. und A. Millet; Monochloräthylidenchloracetin 163.
- Czechowicz; Spectren von Chlor, Kohlenoxyd und Fluorsilicium 434.
- Damoiseau; Darstellung von Chlor-substitutionsproducten 7; Darstellung von Chlor- und Bromsubstitutionsproducten 105.
- Damour, A.; asbestartiger Kalkstein aus Mexico 56.
- Dannenberg, E.; Alkaloid im Bier 335.
- Dannfelt, Juhlin; Chlornaphtaline 324.
- Daubrée; Nickel im Meteoreisen 98.
- Davy, E. W.; Ferrocyankalium u. Knallquecksilber 207.
- Day, R. E.; vergl. Adams, W. G. und R. E. Day.
- Debray, H.; Vorkommen von Selen 17; Dampfdichte des Calomels 69. — vergl. Deville, H. Sainte-Claire und H. Debray.
- Dehmel, Boleslaus; Camphersäureäther 321.
- Delachanal, B. und A. Mermet; nouveau tube spectro-electrique 443.
- Demarcay, E.; Oxypyroweinsäure 180; Isopropylacetessigäther 183; vergl. Cahours, A. und E. Demarcay.
- Demelle und Longuets; Reagens auf Galle und deren Farbstoffe im Urin 408.
- Demole, E.; Glycolbereitung 142; gebromtes Aethylenoxyd 143. Brom auf Aethylenchlorhydrin 144; Aethylenjodäthylin 145.
- Déville, Ch. Sainte-Claire; Microclin 41; neue Calciumlinien 434.
- Déville, H. Sainte-Claire; Stickstoff- und Kohlenstoffniobium 99. — und H. Debray; spec. Gew. des reinen Platins 92; Platin und Cyankalium 93. Osmium 96; Ruthenverbindungen 96.
- Dewar; chemische Studien 411.
- Dyakonow, D.; Reduction der Säurechloride 156.
- Dibbits, H. C.; Sättigen von Gasarten mit Wasserdampf 5.
- Dietl, M. J.; Bürettenhalter 441.
- Ditte, A.; Selenigsäure-Anhydrid u. Haloidsäuren 18; Darstellung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure 19; Tellurigsäure-Anhydrid und Haloidsäuren 20.
- Dittmar, W.; Untersuchungsmethode des Chromeisensteins 85; Leuchtgas 112. — und D. R. Stewart; Sdp. wasserhaltigen Methylalkohols 116; Sdp. wasserhaltigen Aethylalkohols 117; Sdp. wasserhaltigen Allylalkohols 140.
- Dobrowslawin, A.; Ersatz zugeschnittener Röhren 442. — Leuberg und Georgiewsky; Einfluss des Speichels auf die verschiedenen Stärkesorten 375.
- Doebner, O.; Diphenyldisulfosäure 298. — und W. Stackmann; Benzoylphenol 307. — vergl. Murdoch, J. und O. Doebner.
- Domayko; Daubreit 37; Kupferoxydsulfat 68; Quecksilberminerale 71.
- Dollfuss, Ernst; Gewinnung von Aldehyd 161.





- Flavitzky, F.; Amylen (Sdp. 25°) 139; zur Statistik chemischer Verbindungen 413; Proportionalität der Siedepunkte homologer Kohlenwasserstoffe etc. 426.
- Fleischer; Schwefelsäurequellen 16; Constitution der Cyansäure 206; oxysulfocarbaminsaures Ammonium 215; Tetranitroazoxybenzol 232; Phenylsulfocarnstoff 236.
- Fleischer, E.; Zusammensetzung der Citronensäure 182; graduirte Arkometer nach spez. Gewicht 442.
- Flemming, A.; Polarisation von Electroden in luftfreiem Wasser 437.
- Fletscher, Thomas; Gasregulator 442.
- Fleury, L.; Formel des Cinchonidius 392.
- Flögl, Gregor; vergl. Oser, Joh. und Gregor Flögl.
- Flourens, G.; Tabellen für Zuckerlösungen, spec. Gew. 153.
- Flückiger, F. A.; Myristinsäure 159; Curcumaöl 320; Nachweis freier Mineralsäuren durch Colchicin 393.
- Fontenay, de; vergl. Ruolz-Montchal, H. de und de Fontenay.
- Fordos; Nachweis von Fuchsin im Wein 246.
- Forst, C. und Th. Zincke; Hydrobenzoline 311.
- Forster, Fr.; vergl. Meyer; V. u. Fr. Forster.
- Forster, J.; Abstammung des Glycogens im Thierkörper 156.
- Francis, Ernest; Anwendung der Sprengel'schen Pumpe zum Füllen von Barometer- und Thermometer-röhren 441.
- Frankland, E.; Analyse von Trinkwasser 6; organische Borverbindungen 123.
- Frederking, C.; Chlorkalk, Verhalten gegen Kohlensäure 53.
- Fremy, E.; Sulfat des Manganhyperoxyds 83.
- Frerichs, F.; vergl. Hübner, H. und F. Frerichs.
- Frey, F.; Darstellung der Erdmetalle 51.
- Friedberger; vergl. Feser und Friedberger.
- Friedburg, L. H.; Reinigung des Schwefelkohlenstoffs 43.
- Friedel, C.; Achat und Feuersteine 40; Krystallform des Bariumnitrits 52; krystallisirtes Eisenoxydul 80; Krystalle des Monobromcamphers 320.
- und J. Guérin; Titanchloride, Oxychloride und Sesquichlorid 89; Stickstofftitan 90.
- Friese, P.; Nitromethan und alkoh. Natronlauge 11.
- Fuchs, F., die Kette stattfindenden positiven Metalle.
- Fudakowski, verd. Schwefelsäure.
- Gabriel, S.; Azobenzol 231.
- Gänge, C., zur Reaction auf B.
- Gal, H. und A.; von Säureanhydriden.
- Gallois, N. und phloein 394.
- Garnier, J.; G.
- Garzarolli-Tchloralhydrat 166; gly.
- Gautier, A.; E. in Vergiftungsfällen des Kaliumbichromates des Natriums.
- Geldern, H. v.;
- Genth, F. A.; I.
- Georgiewsky lawin, A., I. giowsky.
- Gerber, N.; I. sein-, Album der Milch 409.
- Gerichten, E. Petersilienöls 8.
- Gerland, B. W. dinitetroxyda 9' 98.
- Gerlich, G.; Benamid und Natriumschwefelung von.
- Gernoz, D.; Schwefels 13; 1. ter Flüssigkeiten des Erstarrungszeiten, insbes. 427.
- Gerrard, A. H.
- Gessner, E.; von Azobenzolamin 234; Perbromisches Bromid durchgreifende talins 324; α 327; Naphtalin stimmung 367.
- Genther, A.: P 24; Zersetzung phosphorsäure und 27; Constitution und unterphosphor — und O. Herg unterphosphor — und A. L. P. der unterphosphor



- Hacke, H. W.; vergl. Thudichum, J. L. W. und H. W. Hake.  
Hallmann, F.; Dimethylbenzamid 271; Nitroäthylazo-m-nitrobenzol 230; Dinitroamidobenzol 229.  
Hammarsten, Olof; Faserstoffgerinnung 409.  
Hammerl, Hermann; neues Hydrat des Chlorcalciums 53.  
Hammerschlag, W.; vergl. Liebermann C. und W. Hammerschlag.  
Hampe, W.; Zusammensetzung des Bordiamants 37.  
Hanimann; Dimethylanilin u. Phosphorchlorid 234.  
Hanny, J. B.; Doppel- und Tripelsalze des Calciumsulfats 55.  
Hansen; vergl. Wallach, O. und Hansen.  
Hardy, E.; Pilocarpin 395.  
— vergl. Gallois, N. u. E. Hardy.  
Harnack, vergl. Schmiedeberg, O. n. E. Harnack.  
Harrow, G.; vergl. Armstrong H. E. und G. Harrow.  
Hart, E.; Filter für Schwefelsäure 441.  
Hartley, W. N.; flüssige Kohlensäure in Mineralien 42.  
Hartsen, F. A.; Eucalyptus globulus 402.  
Hasenclever, Robert; Chlorbereitung nach Deacon 7.  
Hassenkamp, Ricinusölsäure 167.  
Hausmann, O.; Brom- $\alpha$ -cyannaphthalin 326; substituierte  $\alpha$ -Naphthoesäuren 333; Anhydrid der  $\beta$ -Naphthoesäure 338; Dinaphtylketon 334.  
Hausmann, A.; Betulin 397.  
Hautefenille, P.; vergl. Troost, L. und P. Hautefenille.  
Hayduck, M.; Hydrocoerulignon 300.  
Heamy; ätherisches Oel von Oreodaphne californica 402.  
Heen, P. de; Schmelzen und Ausdehnung der Metalle 419.  
Heinzelmann, R.; Dehydroachleimsäure 182.  
Heintz, W.; Erstarrungspunkt der Fettsäuren 156; Ammoniakderivate des Acetons 188; Alkoholbasen 189; Diacetonalkamin 189; Triacetonalkamin 190; Pseudotriacetonalkamin 190; Triacetonamin-triacetonalkamin-Platinchlorid 190.  
Helmholtz und E. Root; Durchdringung von Platin mit electrolytischen Gasen 92.  
Hemilian, W.; Petrocen 139.  
— vergl. Mendelejeff, D. und W. Hemilian.  
Henniges, A.; Gewinnung des Anthrachinons 335.  
Henry, L.; Addition von HOCl an ungesättigte Verbindungen 111. isomere gechlorte Propylisobutylen 137.  
Hensgen, C.; Chlorwasser Sulfate 9; Kupfersulfasäure 67.  
Hepp, E. und G. Spiess derivate 272.  
Hepp, P.; Trinitrobenzol  
Herz, Oxydation der Dibrompalmitonhydrobr  
Herman, W. Douglas nungsröhren von Platin  
Hermann, R.; Hermanc spezifischen Gewichte 416; Grösse der Atome der spez. Gewichte organischen Verbindungen 416.  
Hermann, F.; die Lagerung im Raume 413.  
Herter, E.; vergl. Ba und E. Herter.  
Hertz, F.; Sarkosinsäure  
Hess, Ph.; hydrostatisch 442.  
Hesse, O.; Drehungswichtige Chinaalkaloidsulfocyanate der Chinaalkaloidverbindungen von Sarsaparilla Chinaalkaloide mit Phenylaricin und verwandte Verbindungen — vergl. Jobst, J. und  
Heumann, Karl; Theoretischen Flammen 432; Demonstration der falschen Schwefelsäuredarstellung zum Experimentieren lesungen über anorganische Chemie 443.  
Heycock, Charles T.; den, Arthur W. und T. Heycock.  
Heymer, Th.; vgl. W und Th. Heymer.  
Hilger, A.; Hesperidinloide und Jod 385.  
Hill, H.; Methylharnsäure  
Hillebrand, N. F.; spezifische Cerit- und Gadolinitmetalle  
Himly, C.; neue Methode, punkte der Metalle, sonderer, die Wärme schle Körper zu bestimmen 41  
Hintze, C.; Maticocamp  
Hinzinger, D.; Darstirten Eiweisses 409.  
Hirsch, B.; über Aräon  
Hirschwald, J.; Gasquantitative Löthrohrproben  
Hodges, N. D. C.; Hydr 194.  
Hodgkinson, W. R. Matthews; Zinnäthyl



- Ferrocyanalkalium und Jod, resp. Brom 82; Reagens für Uransalze 86; Natriumgoldsulfocyanid 88; Darst. von Titanmetall 88.
- Kieselinsky; m-Chlorbenzolsulfosäure 241.
- Kingzett, Ch. T.; Oxydation ätherischer Öle durch den Sauerstoff der Luft 118; Oxydation des Terpentins 317; Alkaloid aus Jaborandi 395; Extraction des Gehirns mit Alkohol 406.
- vergl. Thudichum, J. L. W. und Ch. T. Kingzett.
- Kirchmann, W.; Nicotinalaun 394; Verdunstung von Flüssigkeiten in Gasen 427.
- Kirmis, M.; electrolytisch abgeschiedenes Silber 73.
- Klein, Daniel; Raffiniren des Zuckers 154.
- Klein, Georg; Trichloressigsäureäthyläther 158.
- Klien, C.; Monochlordiäthoxyläthan 145.
- Klimenko; Oxydation des Propylalkohols mit Salpetersäure 128; fleisch-äthylenmilchsaures Zink 170.
- Klingel; Beziehungen zwischen dem mechanischen Wärmeäquivalent und den Moleculargewichten 420.
- Klinger, H.; Sulfaldehyd 160; Thio-benzaldehyd 269.
- Klippert, L. und Th. Zincke; Xylendicarbonsäure 292.
- Klobukowski, W.; Constitution der Rufigallussäure 342.
- Knop, Wilh.; Körpermoleküle 418.
- Knuth, P.; substituirte Benzolsulfosäuren 242; Tribrombenzolsulfosäure, Ortsbestimmung 358.
- Köhler, H.; Phosphenylsulfochlorid 194; Phosphenylbromid 195.
- König, Georg; Hydrotitanit 90.
- Köppen, Rud.; vergl. Schmidt, E. und Rud. Köppen.
- Körner, W.; Veratrol und Veratrin-säure 285.
- und G. Monselise; Benzoldisulfosäure 243.
- Kohlmann, B.; Lösungsmittel für Salicylsäure 281.
- Kohlrausch, F., electrisches Leitungsvermögen von HCl, HBr, HI, H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, Phosphorsäure, Oxalsäure, Wein- und Essigsäure in wässrigen Lösungen 438.
- Kolbe, H.; Synthese aromat. Aldehyde und Säuren 267; Constitution des Benzols, Phenols und einiger Derivate derselben 280; Salicylsäure 281; Constitution des Benzols und einiger seiner Derivate 346; leichtes Zerfallen der p-Phenolsulfosäure 356.
- Kommrath, H.; Theorie des chemischen Verwandtschaftskraft 412.
- Kopfer, F.; Elen
- Kopp, A.; Umw. cinchonine in Oxybasen 392; G
- Kopp, zwei idom 166.
- Kloppeschaar, sche Bestimmung
- Koukol-Yanno dung von Indol
- Krämer, G. und stimmung des käuf. Holzgeist 1
- Methylformiate 11
- benzol 266.
- Kraft, F. und F. B des Naphtalintet
- Krause, A.; p-Ph
- Krause, J.; Gewir 75.
- Kraut, K.; Analy Lithium-Natrium Glycocol 197.
- Kretschmar, A oxamethan, Be äther 214.
- Krey, O.; gechl
- Krüger, F.; orga dungen 124; Flu tor 311.
- Krusemann, H. Laevulose 152.
- Kühnemann, G.: theile der Gerste
- Külz; Bemerkung schen Gallensäure
- Kupferberg, H.; Verw. in Salicyl lare Umlagerung ren beim Erhitze
- Kurbatow, A.; F. und A. Kurb
- Laborde; vergl. Laborde.
- Ladenburg, A.; 237; Condensation Amidoazotoluylen zolformel 349; O
- Lailler; Mahonia
- Lako, L.; Xylenol
- Landolph, Fr.; A
- Landolt, H.; Rol reinen Camphers Drehungsvermöge zen und das spez. des Camphers 43 rat in chemische
- Landolt, L.; G weinsäure 175; weinsäure 176; It säure und Mesac



- Longuets; vergl. Demelle und Longuets.  
 Lossen, W.; Ammoniumverbindungen 185; Hydroxylaminderivate 193; Eigenschaften der Atome 193.  
 Loughlin, T. E.; Cyankalium Darst. 204.  
 Loughinine; vergl. Berthelot und Loughinine.  
 Lucas, R.; Nachweisung des Anthracens 334.  
 Ludwig, E.; Pyrosmalith 83.  
 Ludwig, Hans; Zusammenstellung von Angaben über die Eiweisskörper 409.  
 Lürmann, F.; vergl. Bethke, G. und F. Lürmann.  
 Lund, A.; Verwandlung von Rohrzucker in Invertzucker 154.  
 Lunge; Verzögerung der chemischen Reactionen durch indifferente Verbindungen 414.  
 Lupton, S.; Oxyde des Kaliums 45; Nachweis von Bernsteinsäure 172; Nachweis von Anilin 232; Löslichkeit von Naphtalin in Wasser 323.  
 Lussy, Robert; violettes Ultramarin 62.  
 Mählmann; vergl. Claus, A. und Mählmann.  
 Magnier de la Source, L.; Hydrate des Kupfersulfats 67.  
 Maisch, John, M.; Vorkommen des Arbutins in den Ericaceen 376.  
 Malesci, O.; vergl. Chiappe, P. und O. Malesci.  
 Mallard, E.; Krystallsystem mehrerer, optische Anomalien zeigender Substanzen, Theorie der Zusammenfügung der Krystalle, Isomorphismus 436.  
 Mallet, J. W.; Reduction des Bariumoxyds durch Aluminium 52; Stickstoffaluminium 58; Achrematit 77; Reactionen auf Wolframsäure 101; Constitution der Harnsäure 218.  
 Maly, R.; alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate 30; Verbindungen des Sulfoharnstoffs mit Metallsalzen 216; Einwirkung von Brom auf Bilirubin 407; Aenderung des Verhältnisses zwischen Säuren und Basis in einem Salz durch Diffusion 417.  
 Marié-Davy Bestimmung von atmosphärischem Ozon 11.  
 Marignac, C.; spezifische Wärme von Salzlösungen 420.  
 Markoe, G. F. H.; Darstellung der Phosphorsäure 29.  
 Markownikoff, A.; Glutansäure 180.  
 Markownikoff, W.; Aceton im Harn der Diabetiker 164; isomere Brenzweinsäuren 173; Aethylmalonsäure 174. Dimethylmalonsäure 175.  
 Bromcitronensäure 177; des Caffeins im Thee 3.  
 Marmé, W.; Taxin 39.  
 Marquart, P.; Reinigungsfelkohlenstoffs 43.  
 Mascazzini, A. und electrolytische Abscheidung 65.  
 Masing, E.; Alkaloide Schöllkrautes 395; Bestimmung einiger Alkaloide.  
 Matthews, G. C.; v. Kinson, W. R. und thews.  
 Matthey, G.; Normale.  
 Matthieu, E. und V. Rolle der CO<sub>2</sub> beim Blutes 408.  
 Maumené, E. J.; Bestimmung Alkohols im Wein und Invertzucker 154.  
 Mazurowska, Marj. Schwefelsäureäther 12.  
 Mazurek, G.; Deriv. de hydrazin 269.  
 Mears, L.; Nitriten und Nitrit 274.  
 Medicus, L.; Uroxansäure 221.  
 Meer, E. ter; Derivate des Athans 114; Retorte zu organisch saurer Calcium.  
 Méhu, M. C.; Löslichkeit von Silber in Natronlauge 70.  
 Meissner, Franz; Nickel.  
 Meissonnier; Nickel.  
 Melsens; Darstellung substituierbarer Produkte.  
 Mendelejeff; Gallium und Vanadium. Hemilian drückbarkeit der Gase unterhalb einer Atmosphäre und N. Kajander; coefficient der Luft 416.  
 Mendelsohn, Ben. Tiemann, Ferd. Mendelsohn.  
 Menschutkin, N.; Sulfidursäure Salze 219; Oxalursäure 220; Oxalursäure.  
 Mercadante, M.; Le.  
 Mermet, A.; Sulfocyanat Gyps 44.  
 — vergl. Delachaux.  
 Mermet.  
 Merz, V.; durchgreifende





- Murdoch, J. und O. Doebner; Hydriksäure 219.
- Naccari, A. und M. Bellati, thermoelectrische Eigenschaften der Alkalimetalle 45.
- Nagelvoort, J. B.; sulfomolybdäns. Ammoniumsalz als Reagens auf Alkaloide 385.
- Nahnsen, M. u. E. Cuno; Lithium-Natriumpyrophosphate 51.
- Naudin, L. u. F. de Montholon; Kohlensäure und Cyanide 43; Carbonate und Schwefelwasserstoff 53.
- Nauman, Alex.; Brom u. Schwefelwasserstoff 10; Dissociation des Chloralhydrats 162; spezifische Wärme des Quecksilberdampfes 421.
- Neison, E.; vergl. Tuson und E. Neison.
- Nencki, M.; Constitution der Cyansäure und Cyanursäure 206; Guanamine 212. 213; Guanin 221; Indol 322; Zersetzung des Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulnis mit Pankreas 409.
- Netschaeff; stöchiometrische Betrachtung, zur Ermittlung von Formeln chemischer Verbindungen 414.
- Neville, R. H. C.; Chromarsenit 85; Reaction auf Chromsäure 85.
- Nevolé, Milan; Einwirk. d. Wassers auf mehratomige Alkohole 141, Butylenglycol 146.
- Niederist, G.; Einwirkung v. Wasser auf Halogenverbindungen der Alkoholoradiale 112.
- Niederstedt, B. C.; Farbstoff aus *Musa Fehii* 402.
- Nienhaus, C.; Reduction des Alizarins zu Anthrachinon 339.
- Nietzki, R.; Rhodannatrium in der Rohsodalange 49; Leukanilin 246; Anilinschwarz 247; neues Glycosid in den Blüten von *Cichorium Intybus* 377.
- Nilson, L. F.; Sulfüre des Arsens 31; Valenz der seltenen Erdmetalle 94; Platonitrite 94.
- Nippoldt, W. A.; Theorie d. Leuchtens der Flammen 482.
- Noble; Studien über explosive Körper 431.
- Nölting, E.; o-Chlorphenol u. KOH 251; Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung der Substitutionsproducts des Benzols 352; Brenzcatechin aus o-Chlorphenol 355; Benzolderivate 444. — vergl. Schmid und Noelting.
- Norton, Thomas H.; vergl. Michael, Arthur und Thomas H. Norton.
- Nordenskiöld, A. E.; Fluormineralien 11.
- Obertin; Eigenschaften des Apomorphins 386.
- Odling, W.; Formeln der 103; Systematik u. Nomen Paraffine 110.
- Oechsner, W.; Aethylpropyl 132.
- Ogier, J.; Krystalle von fat 46.
- Ogliastro, A.; Cubebenöl. — vergl. Paternó, E. u. loro.
- Olivier, Victor P.; Chilis 183; Oxydation von Ace 183.
- und H. Preeht; Verl Aethylacetate bei Rothglüh Acetessigsäureäthyläther, l Dehydracetsäure 184; Oxy 291.
- vergl. Emmerling C Oppenheim.
- Oppenheim, Franz; ver lach, O. und Franz heim.
- Oppermann; vergl. Cla Oppermann.
- Orłowski, A.; Mono- un bernsteinsäure 172; Aeth bonsäure 181.
- Oser, Joh. und Grego Hydronigallussäure 289.
- Ost, H.; Phenoldi- und Ph bonsäure 292.
- Ostwald, W.; Volumchen dien 416.
- Otto, R.; vergl. Beckurt R. Otto.
- vergl. Pauly, C. und E
- vergl. Schiller, R. und
- Oudemans, A. C.; Milk Plumiera acutifolia 380; e hungevermögen der v Chinaalkaloide 388.
- Page, F. J. M.; Gasregul Palm, Fr.;  $\beta$ -Naphtylamin bestimmung 369.
- vergl. Liebermann, Palm.
- Palmeri, P.; Erdfarben peji 2; Vesuviasche 2; organ taranalyse 108.
- Panum, Fäulnisgifte 408
- Papasogli, G.; Terpent
- Pape, O.; Beitrag zu den der Alkaloide 384.
- Parke, A.; silberweise rung 66.
- Parodi, G.; vergl. Mas A. und G. Parodi.
- Paternó, E.; Uaninsäure



- Quesneville, G.**; Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Phosphorchlorür-Platinchlorür 196.  
**Quincke, G.**; Cohäsion von Salzlösungen 416.  
**Radziszewski, Br.**; normaler Phenyläthylalkohol 267; Phenylbutyle 295.  
**Rammelsberg, C.**; Formeln der Mineralien der Cerit- und Yttriumgruppe 65.  
**Ramsay, W.**; Kobalt-Nickelerz 78; Sdp. einer Mischung von Allyljodid mit wenig Wasser 140; Picolin 190.  
**Raoult, T. M.**; Apparat zur Analyse von Gasgemischen 442.  
**Rath, G. vom**; Phakolith 40.  
**Reboul**; Chlorpropylen 137; isomere Brenzweinsäuren 173.  
**Reichardt, E.**; Pararabin 155; Agar-Agar ist Parabin 375.  
**Reichert**; verbesserter Bunsen'scher Eis calorimeter 448.  
**Reichl, C.**; Phenolfarbstoffe 257.  
**Reimer, K.**; Synthese aromat. Aldehyde u. Säuren 267; salicylige Säure. 269.  
 — und **Tiemann**; p-Oxybenzaldehyd 270; Bild. von Salicylsäure 281; Aldehydosalicylsäuren 282; Aldehydop-oxybenzoesäure 283; Rosolsäure 314.  
**Reinke, J.**; vergl. **Wallach, O.** und **J. Reincke**.  
**Reincke, O.**; substituirte Benzolsulfosäuren 240. 241; Tribrombenzolsulfosäure, Ortsbestimmung 357.  
**Reitlinger, Edm.**; Erscheinungen in Geissler'schen Röhren 437.  
**Rembold**; Ellagsäure 444.  
**Remsen, Ira**; Phosphorchlorür und Ozon 23; Succinylsuccinsäureäther 184; Succinylbernsteinsäure 444.  
 — und **Mase S. Southworth**; CO und Ozon 444.  
**Renard, A.**; Einwirkung electrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin 147.  
**Renesse, J. J. van**; Benzyljodid und Silbernitrit 259;  $\beta$ -Bromnitrobenzoesäure 274.  
**Reverdin, Fr.**; Resorcin 255.  
**Reymann, Bohuslaw**; o-Tolylchlorid 264.  
**Riban, J.**; Terpene 316.  
**Riche, A. und Ch. Bardy**; Nachweis von Aethylalkohol im Holzgeist 117.  
**Rilliet, A.**; vergl. **Ador, E.** und **A. Rilliet**.  
**Rimarenko, Wladimir**; Chlor-naphtaline 324.  
**Rimovicz und Wroblewsky**; Isoxykol 264.  
**Ritthausen, H.**; Vicin 405.  
**Robbins, Ch.**; vergl. **Sonnen-schein, Fr. L. u. C.**  
**Rodwell, G. F.**; Wirkl. auf Silberhaloidsalze  
**Roemer, H.**; vergl. **S.** und **H. Roemer**.  
**Rössler, H.**; Gold-den 72.  
**Roos, P. F. van Ha.** Glycerin 146.  
**Root, E.**; vergl. **Hel E. Root**.  
**Roscoe, H. E.**; Vanadin — und **T. E. Thorpe** spectren von Brom un  
**Rosenfeld, Max**; der Explosion bei Explosiver Gasgemenge  
**Rosenstiehl, A.**; Anilins vom Toluidin Rosaniline 244; Anili Dioxanthrachinone 1 zarin 340; Färben mit Purpurin 340; Pseud Purpurin 341.  
**Roskell, Joseph**; E  
**Ross, W. A.**; Nickel-Si 77.  
**Rotering, F. und T** Umwandlung aromat. Hydrosäuren 315.  
**Rothauer-Max, Ma**  
**Roussin, Z.**; zuckeri, Stäbholzes 378.  
**Rue, Warren de Müller**; Chlorsilber  
**Rügheimer, L.**; ve W. und L. Rügheim  
**Ruoff, G.**; durchgreife von Azobenzol 229; v von Phenolen 249; nyl 298; durchgreifung von Diphenylme Diphenyltrichloräthan pentinöl 317; von durchgreifende Chlorir talins 324; durchgreife des Anthracens 334; Chlorirung von Phens  
**Ruolz-Montchal, l Fontenay**; Phospho  
**Rnyssen**; vergl. **Porte**  
**Sabanjeff, A.**; organi verbindungen u. Zink dibromid 136; Verbindungen mit Bromwasser  
**Sachsse, R.**; Chlorophyll 400; Zusan Asparagin und Protein Proteinkrystalloide 40  
**Sadtler, S. P.**; Tartro  
**Sagumeny**; Benzhydr



- Sestini, F.; Santonsäure 381; Phosantonin 382.
- Skey, William, Stibnit in Berührung mit Zink und Salzsäure 33.
- Siemens, W.; electrische Leitungsfähigkeit des Selens 18.
- Sigel, O.; vergl. Erlenmeyer, E., O. Sigel und L. Belli.
- Silvestri, Orazio; Stickstoffeisen 79.
- Simmen, Caspar; die Constitution der chemischen Elemente und Verbindungen bei Annahme regelmässiger Lagerung im Raume 413.
- Simon, Ch.; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen der Gase.
- Smith, J. Lawrence; Kohlenmeteoriten 41; Meteoreisen 80; Chromschwefelmineral in einem Meteoriten 86.
- Smith, Watson; Benzolbildung 224; Darst. condens. Kohlenwasserstoffe 297; Isodinaphtyl 332.
- Sodini, G.; Jod, Wasser und Chlor 11.
- Sohnke, L.; Aetzfiguren an Krystallen 1.
- Sokoloff, N.; Nachweisung von Blausäure 204.
- Soldaini, A.; Nachweis und Best. von Traubenzucker 151.
- Sonnenschein, Fr. L. und Ch. Robbins; Gelsemin 394.
- Soret, J. L., Spectroskop mit fluorescirendem Ocular.
- und Ed. Sarasin; rotatorische Polarisation des Quarzes 40.
- Sorokin, B. und A. Sayzeff; Methylallylcarbinol 141.
- Sourdat; Centrifuge für chemische Laboratorien 441.
- Southworth, Mase S.; vergl. Remsen Ira u. Mase S. Southworth.
- Souza, E. de; Amalgame 68.
- Soyka, Is.; Verhältniss des Acidalbumins zum Alkalialbuminat 409.
- Spica, P.; vergl. Paternó, E. und P. Spica.
- Spiess, G.; vergl. Hepp, E. und G. Spiess.
- Spiller, John; Vorkommen von festem Chlorcalcium 53.
- Spirgatis, H.; arsenhaltige Bronzen 32.
- Spitzer, Fr. V.; Aeterpen 319.
- Spring, W.; Ausfliessen von Quecksilber aus Capillaren.
- und P. Arisqueta; Silbersuperoxyd und Chlor 74.
- und A. Levy; Polythionsäuren 14.
- Sprung, A.; Flüssigkeitsreibung bei Salzlösungen 417.
- Squire, W.; vergl. Messel, R. und W. Squire.
- Stackmann, W.; vergl. Doebner, O. und W. Stackmann.
- Städel, W. und L. Rügheimer Chloracetylbenzol und Ammoniak 306.
- Stahl, C.; Hydrosorbinsäure 167; Sorbinsäure 168.
- Stahlschmidt, C.; Chlorkalk 54.
- Stas; le rapport proportionel entre l'argent, les chlorures et les bromures 414.
- Stein, Siegfried; Wagebalken, Thermometer etc. aus Bergkrystall 442.
- Stein, W.; zur Ultramarinfrage 60.
- Steiner, A.; Constitution der Fulminate 206.
- Stenhouse, J. und Ch. Groves; Sulfonaphtalid 331; Weihrauchharz 403.
- Stierlein; sublimirte Molybdänsäure 100.
- Stilwell, C. M.; Vanadinmineralien 99.
- Stöckmann, C.; Aufschliessen von Silicaten 39.
- Stolba, F.; Vernickelung von Eisen und Stahl 77; krystallisirtes Siliciumfluorkobalt 78; Siliciumfluoreisen 81.
- Storer, H. F.; Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 6.
- Streng; Rubidiumverbindungen 47; 48.
- Struever, G.; Krystallbeschreibung einiger Santonsäurederivate 382.
- Strüver, J.; Gästaldit 41.
- Struve, H.; über das Vorkommen eines neuen, das Absorptionsspectrum des Blutes zeigenden Körpers im thierischen Organismus 408.
- Stumpf, M.; Naphtoësäurederivate 333; 334.
- Stutzer, A.; Ernährung von Pflanzen durch Oxals., Weins. oder Glycerin 172.
- Sullivan, Cornelius, O.; Maltose; Einwirkung von Malzextract auf Stärke 152.
- Taubert, Aug.; chlorwasserstoffsaures Acrolein 168.
- Tawildarow, N.; Butyron 165.
- Teclu, Nicolae; Dampfstrahlpumpen 441.
- Terreil, A.; Aufschliessen der Silicate mit Barythydrat 52; Kermesbereitung 33; magnetisches Platin 93; Glühen von Ferrocyankalium 204; über das Gesetz von Dulong und Petit 421.
- Thalen, F. R.; vergl. Angstroem A. J. und F. R. Thalen.
- Thörner, Wih.; p-Tolylphenylketon 312; Apparat zur fractionirten De-



- hältnisses der beiden spez. Wärmen vollkommener Gase, deren Molecüle einatomig sind 421.
- Villiers, A.; Palmitinsäurederivate 160.
- Vitali, D.; Nachweis von Pitroxin im Bier 399.
- Völker, O.; Aethylpropylcarbinol 132; Darst. v. Propylenglycol 146.
- Vogel, Aug.; Salicylsäure 281.
- Vogel, H. W.; Absorptionsspectrum der Purpurinlösung bei Gegenwart von Magnesiumsalzen 57; spectralanalytische Reactionen auf Aluminium und andere Metalle 57; Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 74; zur spectralanalytischen Reaction auf Blut 408; chemische Wirkung des Sonnenspectrums auf die Silberhaloïdsalze 436.
- Vohl, H.; Inosit 169.
- Voit, C.; Trocknen der Luft mittelst Schwefelsäure 5.
- Vorster, J.; vergl. Grüneberg, H. und J. Vorster.
- Wachendorff, Carl; Substitutionsproducte des Toluols 261.
- Wagner, A.; Wirkung von Salzlösungen auf Metalle 1; Apparat zur Bestimmung des spez. Gewichts des Leuchtgases 442.
- Wagner, G.; Methyläthylcarbinol 129.
- Wagner, P.; Knops Azotometer 442.
- Wagner, Rudolf; Verwendbarkeit des Broms bei technischen und analytischen Arbeiten 10; Eosin 310.
- Wald, Hein.; Nitroäthylazo-p-brombenzol 230.
- Waldstein, M.; Hydroxylaminderivate 193.
- vergl. Liebermann, C. und M. Waldstein.
- Walitzky, W. E.; Cholesterin 405.
- Wallach, O.; Phosphorchlorid auf Amide 201; Chloroxaläthylin 203.
- und A. Boehringer; Chloroxal-methylin 202.
- und Dyckerhoff; Acetophenonchlorid und Rhodankalium 208.
- und Fassbender; Acetoluidid und Phosphorchlorid 202.
- und Hansen; Chloralide 162; 163.
- und Th. Heymer; Milchsäuretrichloräthylidenäther 169.
- und Meinh. Hofmann; Phosphorchlorid auf Amide 201.
- und Th. Huth; Phosphorchlorid und Amide der Sulfosäuren 203.
- und H. Leo; Benzanilidchlorid und Schwefelwasserstoff 204.
- O. und Franz Oppenheim; Dichloressigsäure, Darst. 158; Phosphorbromid und Diäthyloxamid 203.
- Wallach, O. und J. Reincke; Bromalid 163.
- und P. West; Aethyl- und Methylloxamethan 199; Phosphorchlorid und Methyläthyloxamid 202; und Aethylloxamethan 203.
- Walz, J.; Vanadinminerale 99.
- Wanklyn, A.; Oxydation org. Stickstoffverbindungen 104.
- Warrington, R.; Weinsäure 181.
- Wartba, V.; Lackmusfarbstoff 401; Einfluss des Drucks auf Verbrennungerscheinungen 431.
- Washburne, W. P.; Stickstoffbestimmung im Harn 406.
- Wasilewsky, S.; gerichtlich-chemischer Nachweis einiger Pflanzengifte 393.
- Waterhouse, J.; Einfluss des Sonnenspectrums auf Chrom- und Jodsilber 436.
- Weber, Ad.; vergl. Weith, W. und Ad. Weber.
- Weber, F.; spec. Wärme des Kohlenstoffs 41.
- Weber, R.; Schwefelsesquioxyd 14; Darstellung von reinem Schwefelsäure-Anhydrid 16.
- Websky; Isomorphie und chemische Constitution von Lievrit, Humit und Chondroit 41.
- Wehnen, J.; Dibenzoylbenzol 309.
- Weidel, H.; Oxydation des Cinchons 391.
- Weith, W.; aromatische Säuren, welche die Fällung des Kupfers durch KOH verhindern 104; Methenyldi-phenyldiamin 193; Constitution der Cyansäure und Cyanursäure 206; Carbodiphenylimid 210;  $\alpha$ -Triphenylguanamins 213; Phenylharnstoff 216; Tolyharnstoff 216; Charakteristik der Orthoderivate des Benzol 355.
- und Ad. Weber; Cyananilid 211.
- Welde, H.; Xanthogensäureäthyläthylenäther; Disulfodicarbonthionsäureäthyläther 185.
- Werigo; Leuchtgas von Odessa 112.
- Werner, H.; Constitution des Nitroäthans 113.
- Wernicke, Alex.; Chromdoppelsulfate 84.
- Weselsky, P.; Phloroglucin 257.
- und R. Benedict; Spaltungsproduct des Glycyrrhizins und Kalihydrat 378.
- und J. Schuler Diazophenol 253; Hydrochinon 256.
- West, P.; vergl. Wallach, O. und P. West.





## Sachregister.

**Vorbemerkung:** Bei Benützung bittet man zu beachten, dass im Allgemeinen angeführt sind:

Salze anorganischer Oxyde bei der Säure, z. B. salpetersaures Silber.  
 " organischer Basen " " Base; z. B. Anilin, salzs.  
 Aether der Alkyle mit anorganischer Säure beim Alkyl, z. B. Aethylnitrit.  
 " " mit organischer " bei der Säure, z. B. essigs. Aethyl.  
 " " Alkylens etc. stets beim Alkylen etc., z. B. Aethylendiacetat, Glycerylacetomono-chlorhydrin.  
 Bromide, Chloride, Jodide der Metalle beim Metall, z. B. Bariumchlorid.  
 " " " " der organischen Radicale bei Chlor etc., z. B. Chloräthan, Dichloräthan.  
 Cyanide, Sulfocyanide stets bei Cyan etc., z. B. Cyanammonium, Schwefelcyanäthyl.  
 Monochlor-, Monobrom- etc. vgl. auch Chlor-, Brom-.

- |   |  |
|---|--|
| Absorption des Lichtes: Sonnenspectrum 433; Absorptionsspectrum des Jods 433; Absorptionsspectren von Brom und JCl 433. | triumalkoholat 167; und $\text{PCl}^5$ 168.  |
| Acetaldehyd, Gewinn. 161.   | Aepfelsäure aus Rechtsweinsäure 179.   |
| — und Schwefelwasserstoff 160; Verh. in der Rothgluth 161,  | — Bild. aus Fumarsäure 179.  |
| Acetale, gechlorte 161.   | — -Chloralid 163.  |
| Acet-p-amidobenzoësäure 274.  | Aepfelsaures Ammonium, saures 180.   |
| Acetamidophtalsäure 290.  | Aerinit 40.  |
| Acetamine, Oxydation 270.   | Aesculin 394.  |
| Acetanilid und $\text{PCl}^5$ 201.  | Aeterpen 319.  |
| Acetessigäther, Oxyd. 183.  | Aethan, Vork. 111.   |
| Acetessigsäureisobutyläther 183.  | Aethenylamidophenol 252.   |
| Aceteugenol 287.  | Aethenyldiäthylamid-Platinchlorid 201.   |
| — Oxydat. 287.  | — -chlorid 201.  |
| Aceton im Harn der Diabetiker 164.  | — -oxalat 201.   |
| — Oxydat. 163; und Zinkmethyl oder Zinkäthyl 164.   | — -sulfat 201.   |
| Acetonädbromür, Darst. 164.   | Aethenyldiphenyldiamin, Bild. 202.   |
| Acetonitrile, gechlorte 204.  | Aethenylditolylamidin 202.   |
| Acetonitril und Chlor 205.  | Aethenylnaphtyltolylamidin 202.  |
| Acetoluidid und $\text{PCl}^5$ 202.   | Aethenylphenyltolylamidin 202.   |
| Acetvanillinsäure 287.  | Aethylacetamid und $\text{PCl}^5$ 201.   |
| Acetylenädbromid 186.   | Aethyläther, Jod und Al. 118.  |
| Acetylhydrosantonid 381.  | — Oxyd. d. Ozon 118; und Titanchlorid 119; und Vanadinorychlorid 119.  |
| Acetyloxamethan und alkoh. $\text{NH}^3$ 214.   | Aethylalkohol, Jod u. Al. 118; Nachw. im Holzgeist 117; und $\text{SbCl}^5$ 116; und Oxalsäure 171; u. Sulfurylchlorid 120; verd., Sdp. 117. |
| Acetylphenylthiosinnamin 187.   | Aethylamin und Brom 186.   |
| Acetylsulfocyanat 208.  | — und Chlorkalk 186.   |
| Acetylsulfoharnstoff 217.   | Aethylamylketon, Zersetz. 164.   |
| Acetyltetrabromfluoresceïn 310.   | Aethylbenzhydroxamsäure 193.   |
| Acetylurethan und alkoh. $\text{NH}^3$ 214.   | Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl 193.   |
| Achat: Veränderung 40.  | — Methyl 193.  |
| Achrematit 77.  | Aethylborsäureäther 123.   |
| Acidalbumin 409.  | Aethyldiisopropylketon 164.  |
| Acolyctin 393.  | Aethyldimethylbenzol 266.  |
| Aconitalkaloïde 392.  | Aethylenbromid, Molec. vol. 416.   |
| Aconitin 393.   | — und $\text{SbCl}^5$ 106; und Zink 111.   |
| Aconitsäure, Vork. 181.   | Aethylenchlorhydrin und Brom 144.  |
| Acroleïn, chlorwasserstoffsäures und Na-  | Aethylenchlorid und Zink 111.  |
|   | Aethylenchlorojodid, Molec. vol. 416.  |



- Anethol 289.  
 Angelicasäure 166.  
 Angelicawurzel, Bestandth. 375.  
 Angolaholz 400.  
 Anhydrobenzoyldiamidobenzoljodhydrat und Jodamyl 272.  
 Anilin, Chlorirung 233; Farbenreaction mit 232; Nachweis 233; Trennung von Toluidin 232; Chloral 188.  
 Anilinchlorhydrat und Toluidinchlorhydrat 233.  
 Anilinsalze, Electrolyse 244.  
 Anilinschwarz 246.  
 Anisol, Chlorirung 249.  
 Anthracen, Nachweis und Bestimmung 334.  
 Anthracendibromid 334.  
 Anthracendichlorid 335.  
 Anthrachinongewinnung 335.  
 Anthraflavon, Zusammensetzung 337.  
 Anthranol 336.  
 Anthrapurpurin Bild. 338; 341.  
 Anthraxanthinsäure 339.  
 Antimon: Ferrocyanüre 81.  
 — Krystallform 32.  
 Antimonchlorür, Molec.vol. 416.  
 Antimonoxijodid,  $\text{Sb}^4\text{O}^5\text{J}^2$  33.  
 Antimontrijodid: Darst. und Verh. 32.  
 Antimonwasserstoff: Darst., Verh. 32.  
 Apigenin 375.  
 Apiin 375.  
 Apiol 376.  
 Apomorphin 386.  
 Apparate 441.  
 Arbutin, Vork. 376.  
 Aricin 392.  
 Arsen: Best. 30; Nachweis 30.  
 Arsenchlorür, Molec. vol. 416.  
 Arsenigs. Chromoxyd 85.  
 Arsenpentasulfid: Darst. u. Verh. 31.  
 Arsens. Barium: Verh. zu  $\text{NO}^3\text{H}$  52.  
 — Blei: Verh. zu  $\text{NO}^3\text{H}$  52.  
 Arsentrisulfid: Verh. zu  $\text{Na}^3\text{CO}^3$  und  $\text{K}^3\text{CO}^3$  31.  
 Asche des Vesuvs 2.  
 Asparagin, Lösl. 201.  
 — opt. Verh. 201; und Brom 200; und Harnstoff 200; Vorkommen 200.  
 Asparaginsäure, Lösl. 201.  
 — und Brom 201.  
 Atacamit: Verh. 67.  
 Atome, Lagerung im Raume 413.  
 Atomgewicht, Best. 411.  
 Atralinsäure 384.  
 Atropin, Nachweis 393.  
 Augit: Zus. 40.  
 Aurantiin 378.  
 Azobenzol, Bild. 229.  
 — Bromirung 229.  
 — Chlorirung 229.  
 — und  $\text{SbCl}^5$  229.  
 Azoxyäthan 114.  
 Azoxybrombenzol 230.  
 Azoxyjodbenzol 231.  
 Baphnin 400.  
 Baphninsäure 400.  
 — Blei 400.  
 Baphnitin 400.  
 Baphniton 400.  
 Batterie: Chlorsilberbatterie 437; Bunsen Batterie 437.  
 Bariumoxyd: Red. durch Al 52.  
 Bariumhydroxyd: Absorptionsmittel für  $\text{CO}^2$  52; Zerlegung von Silicaten 52.  
 Barium: Gewinnung 52: Eig. 52.  
 Barbaloin 397.  
 Belladonnin 393.  
 Benzanilidchlorid und Schwefelwasserstoff 204.  
 Benzenylamidophenol 252.  
 Benzenyldiphenylamimid 192.  
 Benzenylmonophenylamimid 192.  
 Benzenylmonotolylamimid 192.  
 Benzhydrol, Darst. 306.  
 Benzhydroxamsäureäthyläther 193.  
 Benzhydroxamsäuremethylether 193.  
 $\beta$ -Benzhydrylbenzoësäure-Anhydrid 315.  
 Benzhydrylisophtalsäure-Anhydrid, Aether und Salze 316.  
 Benzidinharnstoff 216.  
 Benzidin und  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol 298.  
 Benzoësäure-Anhydrid, Darst. 157.  
 Benzoësäure, Const. 347.  
 Benzoë-p-nitrobenzoësäures Barium 273.  
 Benzol, Bild. 224.  
 — und  $\text{SbCl}^5$  107.  
 Benzolbiderivate, Anzahl der möglichen 350.  
 o-Benzoldisulfosäure 241.  
 — Amid 241.  
 — Chlorür 241.  
 Benzoldisulfosäure 243.  
 m-Benzoldisulfosäure 243; 244.  
 Benzolformeln 345.  
 Benzolkalium 224.  
 Benzolnatrium 224.  
 Benzolsulfamid und  $\text{PCl}^5$  203.  
 Benzolsulfhydrat 257.  
 Benzolsulfinsäure, Bild. 244.  
 Benzolsulfomono-chloranilid 203.  
 Benzolsulfosäureäther Bild. 240.  
 Benzolsulfosäuren substituirte 240.  
 Benzolsulfosäuren, substituirte Ortsbest. 356 u. ff.  
 Benzolsulfotoluidid 203.  
 Benzoylallophansäureäther 214.  
 Benzoylammelin 209.  
 p-Benzoylbenzalchlorid 312.  
 p-Benzoylbenzotrichlorid 312.  
 p-Benzoylbenzylchlorid 312.  
 Benzoylcyamid 209.  
 Benzoyldiphenylhydrazin 239.  
 Benzoylhydrosantonid 381.  
 Benzoylisophtalsäure, Aether und Salz 315.  
 Benzoylphenol 307.  
 Benzoylsulfocyanat 208.



- Calciumchlorid: Vork. 53;  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  53.  
 Calciumoxyd: Red. durch Al 52.  
 Campher, Chlorirung 320.  
 — Rotat. 319.  
 — und alkohol. Kali 317.  
 Camphersäure, Krystallf. 321.  
 Camphersäureäther 321.  
 Camphersäure-Anhydrid, Krystallf. 321.  
 Camphinsäure, Salze und andere Derivate 320.  
 Capron, Oxydat. 163.  
 Capronsäure, norm. Oxydation durch  $\text{HNO}_3$  159.  
 Carbaminsäure, Nachweis 214.  
 Carbodiphenylimid-chlorhydrat 211.  
 Carbodiphenylimid und Harnstoffe 210.  
 Carbonyl 103.  
 Carbozcene 343.  
 Carvol 320.  
 Caryophyllinenroth 401.  
 Catechin 376.  
 — React. auf 257.  
 Cellulose: Verh. zu Stickstoff 21.  
 Cer: Sp. W. u. Atomg. 64.  
 — Gewinnung 52.  
 Cermineralien: Formeln 65.  
 Cerotinsäure 160.  
 Cerylalkohol 136.  
 Chavicin 395.  
 Chavidinsäure 395.  
 Chinaalkaloide, Acidperjodide 389.  
 — Drehungsvermögen 389.  
 — Sulfocyanate 389.  
 China-essigsäures Calcium 294.  
 Chinamin 392.  
 Chinaminsulfat und Phenol 390.  
 Chinicinsalze und Phenol 390.  
 Chinidinsulfat, Fluorescenz 391.  
 Chinin, Drehungsvermögen 388.  
 Chinineisenchlorid 391.  
 Chiningehalt der Cinchona Calisaya Ledgeriana 391.  
 Chininsalze, Verb. mit Phenol 390.  
 Chinoëdinsulfat und Phenol 390.  
 Chinon, Bild. 375.  
 Chitin, Verh. b. Erhitz. m. conc.  $\text{HCl}$  187.  
 Chlor, Best. in org. Verb. 109.  
 — Darst. 7; Darst. von Chlorsubstitutionsproducten 7; Verdrängung durch Brom 7; Verh. zu Silbersuperoxyd 9.  
 Chloracetamid, Bild 197.  
 Chloracetamid u.  $\text{PCl}_5$  201.  
 m-Chloracetanilid 235.  
 Chloracetonitril u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  204.  
 Chloracetophenon u.  $\text{KSCN}$  208.  
 Chloracetylbenzol u. Ammoniak 306.  
 Chloräthylidenchloracetin 163.  
 Chloral und Anilin 188.  
 Chloralcyanidecyanat 205.  
 Chloralhydrat, Spaltung 162.  
 — und KSH 162.  
 Chloralhydrat und Anilin 188.  
 Chloralide 162.  
 o-Chloranilin 235.  
 m- u. p-Chlorbenzolsulfosäure 241.  
 Chlorbromnaphtalin 326.  
 Chlorenchinidid 391.  
 Chlorcrotonsäure 165.  
 Chlorcrotonsäureäther u.  $\text{KC}_y$  165.  
 Chlordehydracetsäure 184.  
 Chlordiäthoxyläthan 145.  
 Chlordinitrophenol 251.  
 Chloressigsäure, Einw. v. Metallbasen 157.  
 Chlorjod, Bild. 11.  
 — Molec. vol. 416.  
 Chlorirung 105.  
 — aromat. Verbind. 223.  
 Chlorkalk, Zusammenstellung 53; Einw. von  $\text{CO}_2$  53; Const. 53.  
 Chlornaphtaline 324.  
 Chlornaphtylamin 327.  
 Chlornitraniline, Ortsbest. 363.  
 o-Chlor-p-nitranilin u. alkoh.  $\text{NH}_3$  235.  
 Chlornitranilin 227.  
 o-Chlornitrobenzol, Bild. 235.  
 m-Chlornitrobenzol 226.  
 Chlornitrodiphenylamin 234.  
 Chlornitrodiphenylnitrosamin 234.  
 Chlornitronaphtaline 326.  
 Chlornitrophenol u. Salze 253.  
 Chlornitrophenolsulfosäure 251; 254.  
 Chloroform u.  $\text{SbCl}_5$  106.  
 — u. Zink 111.  
 Chlorophyll 400.  
 Chloroxaläthylin 203.  
 — chlorid 203.  
 — nitrat 203.  
 — silbernitrat 203.  
 Chloroxaläthylinbromäthylpolybromid 203.  
 Chloroxalmethäthylin 202.  
 Chlor-p-oxybenzoësäure 282.  
 o-Chlorphenol u.  $\text{KOH}$  251.  
 Chlorphenoldisulfosäure 251.  
 Chlorphenylendiamin 227.  
 $\alpha$ -Chlorpropionamid, Bild. 198.  
 $\alpha$ -Chlorpropionitril 205.  
 $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester Darstell. 158.  
 $\alpha$ -Chlorpropionsäureester und tertiäre Amine 198.  
 Chlorpropylen Darst. 136.  
 Chlorpropylenbromid 137.  
 Chlors. Kalium: Reduction: 9. Verh. zu  $\text{SO}_3\text{H}^2$  u.  $\text{HCl}$  9.  
 — Verh. zu  $\text{SnCl}_2$  88.  
 Chlors. Thallium 76.  
 Chlorsilber: Erkennung 8.  
 Chlorsilberammoniak, Disociation 431.  
 Chlorsilberbatterie 437.  
 Chlorspectrum 434.  
 Chlortriäthylglycinammoniumplatinchlorid 198.  
 Chlorwasserstoff-Hydrat 8; Kältemischung 1. 8; Verh. zu Sulfaten 8.

e 40

: U  
U  
5.  
Gla  
ach  
th  
re 3

).  
rme

e u.  
dat.  
u. F  
tion  
löste  
. Hl  
nhy

oren

Zusa  
met  
alzt  
w. fr

. Ph  
fere  
ndu  
kthy

u. 8

n 6'

enzo;  
itz.  
18 2

i 48  
rh. 1

Dars  
t. 2  
.. zu  
nst.  
. zu

imm  
0.

- Diäthyltetrasulfid 123.  
 Daldan 178.  
 Daldansäure 179.  
 Diallylcarbinol 141.  
 Diallyloxalsäure 171.  
 Diallyloxalsäureäthylester 171.  
 Dialursäure Salze; Bild. u. Zusammensetzung 219.  
 Diamidobenzol u. Jodecyan 211.  
 Diamidophenanthrenhydrochinon 348.  
 o-Diazobenzoëssäure 276.  
 Diazobenzoëssäureamid 277.  
 Diazobenzolimid 238.  
 Diazobenzolnitrat u. Ferrocyankalium 237.  
 Diazohydrocyanrosanilin - Chlorhydrat 314.  
 Diazoleukanilin-Chloraurat 314.  
 Diazophenol 258.  
 Diazophosphophenylsäure 195.  
 — nitrat 196.  
 Diazophosphophenylsaures Barium 196.  
 — Kalium 196.  
 — Silber 196.  
 Diazorosanilin-chloraurat 314.  
 Dibenzamid 272.  
 — natrium 272.  
 — silber 272.  
 Dibenzoyl-p-amidophenol 258.  
 Dibenzoylbenzole, Bild. Red. 308.  
 Dibenzoyldicyandiamid 209.  
 Dibenzoyldinitrodiphenol 299.  
 Dibenzyl, Oxydat. 301.  
 Dibenzyl-derivate, Ortsbest. 364.  
 Dibromacetamid, Bild. 201.  
 Dibromacethydrocoerulignon 300.  
 Dibromaceton, Darst. 164.  
 Dibrom-o-amidobenzolsulfosäure 242.  
 — Amid 242.  
 — Chlorür 242.  
 Dibrom-m-amidobenzosulfosäure 240.  
 — Amid 240.  
 — Bariumsalz 240.  
 — Chlorür 240.  
 $\beta$ -Dibromamidobenzolsulfosäure 243.  
 Dibromanthracen 335.  
 Dibrombenzidin 231.  
 p-Dibrombenzolsulfosäure 240.  
 Dibrombenzolsulfosäure 240. 241.  
 — Amid 240. 241.  
 — Chlorür 240. 241.  
 Dibrombrasilin 401.  
 Dibromdibenzyl, Oxydat. 302.  
 Dibromdijodnitrotoluol 261.  
 Dibromdijodtoluol 261.  
 Dibromdinitrofluoresceïn 310.  
 Dibromfluoresceïn 310.  
 Dibromhydrocoerulignon 300.  
 Dibromdinitrooxysulfobenzid 259.  
 Dibrommonoresorcinphthalin 310.  
 Dibromnaphthalin 326.  
 Dibromoxyanthrachinon 304. 305.  
 Dibrompalmitonhydrobromid 165.  
 Dibrompurpuroxanthin 338.  
 Dibromresorcin 310.  
 Dichloracetamid u.  $\text{PCl}^5$  201.  
 Dichloracetonitril u.  $\text{Ca}(\text{OH})^2$  od. KOH 204.  
 Dichloracethydrocoerulignon 300.  
 Dichloräthylamin 186.  
 Dichloramidobenzolsulfosäure 244.  
 Dichloranilin 236.  
 o- u. m-Dichlorbenzol 224.  
 m-Dichlorbenzolsulfosäure 244.  
 Dichlorbrasilin 401.  
 Dichlorcrotonsäure 165.  
 Dichlorcrotonsäure, Bild. 166.  
 Dichlordiphenyl, Const. 299.  
 Dichloressigsäure, Bild. 158.  
 Dichlorhydrocoerulignon 300.  
 Dichlornaphthalin  $\beta$ - $\eta$  325.  
 Dichlornitroanilin 225.  
 Dichlornitrophenol 251.  
 Dichlor-p-oxybenzoëssäure 282.  
 Dichlorphenolsulfosäure 251.  
 Dichlorpropionitril 205.  
 $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, Bild.  
 $\alpha$ -Dichlorpropionsaures Aethy  
 — Allyl 159.  
 — Barium 159.  
 — Butyl 159.  
 — Calcium 159.  
 — Zink 159.  
 Dicyanbenzol, Schmp. 215° 2'.  
 Dicyandiamid, Verh. b. Erh.  
 Dicyandiphenyl, Const. 299.  
 Dicyannaphthalin 330.  
 Di- $\alpha$ -dinitrophenylbenzidin 29.  
 Didym: Sp. W. u. Atomg. 6.  
 Diffusion der Flüssigkeiten 4  
 — der Gase 417.  
 Diisobutylen 139.  
 Dijoddinitrooxysulfobenzid 25.  
 Dimesitylensulfamid 266.  
 Dimethacrylsäure 177.  
 p-Dimethylamidobenzoëssäure  
 Dimethylamidodibenzoylbenz  
 Dimethylanilin u.  $\text{PCl}^5$  234.  
 Dimethylantracflavinsäure 33.  
 Dimethylbenzamid 271.  
 Dimethylbrenzcatechin 286.  
 Dimethyldiäthylammoniumchl  
 trock. Dest. 186.  
 Dimethyldiäthylammoniumch  
 nat, Krystallf. 186.  
 Dimethyldiäthylammoniumpil  
 stallf. 186.  
 Dimethylharnsäure 219.  
 Dimethylisoxypypropylcarbinam  
 Dimethylmalonsäure 175.  
 Dimethylmalonsaures Barium  
 — Blei 175.  
 — Calcium 175.  
 — Magnesium 175.  
 — Natrium 175.  
 — Silber 175.  
 — Zink 175.  
 Dimethylprotocatechusäure 28





- Essigäther, Lösl. in  $H^2O$  113.  
 Essiganishydroxamsaures Blei 194.  
 Essigbenzhydroxamsaures Blei 194.  
 Essig-chinasaures Calcium 294.  
 Essigsäure-Anhydrid, Darst. 157.  
 Essigsäure, electr. Leitungsv. 439.  
 — u.  $SbCl^5$  107.  
 Essigsaures Aethyl, Verh. in d. Rothgluth 157.  
 Ester, Bild. aus Nitrilen 157.  
 Eucalyptus globulus 402.  
 Eugenol,  $CHCl^3$  u.  $KOH$  268.  
 — polymeres 288.  
 Eupitton 401.
- Farben aus Pompeji 2.  
 Farbstoffe, Entfärbung 401.  
 — org. Verb. z. Reagent. 399.  
 — thierische 409.  
 Faserstoffgerinnung 409.  
 Fäulnissgifte 409.  
 Fermente 410.  
 Ferridcyankalium: Verh. zu Ag. 82.  
 Ferrocyanaluminium 81.  
 Ferrocyanblei 82.  
 Ferrocycadmiumkalium 81.  
 Ferrocycancerium 81.  
 Ferrocycanerbiumkalium 82.  
 Ferrocycandidymkalium 82.  
 Ferrocycankalium, Rückstand beim Glühen 204; Verh. zu J u. Br 82.  
 Ferrocycanlanthan 82.  
 Ferrocycansilber 81;  $NH^3$ -Verb. 81.  
 Ferrocycanüre 81.  
 Ferrocycanyttrium 82.  
 Ferulasäure 288.  
 Fettsäuren, Erstarrungspunkt 156.  
 Feuerstein: Veränderung 40.  
 Fibroin 408.  
 Flavopurpurin 341.  
 Fluoren 302.  
 Fluorescein 309.  
 — als Indicator beim Titriren 311.  
 Fluorescenz einer Chinidinsulfatlösung 391.  
 Fluormineralien 11.  
 Fluorniobate 100.  
 Formoguanamin, Spalt. 213.  
 Formyl-p-oxybenzoësäure 283.  
 Formylsalicylsäuren 282.  
 Fuchsin 245.  
 Fulminate, Const. 206.  
 Fumarsäure, Umw. in Aepfelsäure 179.  
 — u.  $HBr$  176.
- Galactose, Bild. 151.  
 Galle 406.  
 Gallenfarbstoffe 407. 408.  
 Gallensäurereaction 407.  
 Gallium: Ekaaluminium 62; Eig. und Salze 62; Gew. 63; Kryst. 64.  
 Galliumchlorid 63.  
 Garnierit 78.
- Gase: Sättigen mit Wasserdampf 5; Trocknen 5; Verhalten gegen Druck 418.  
 Gastaldit 41.  
 Gehirn 406.  
 Gelatin 408.  
 Gelsemin 394.  
 Gerbstoffe der Eichen-, Weiden- und Ulmenrinden 378.  
 Glas: Fabrikation 12; Zus. antiken Gl. 41.  
 Glasflüsse: Verh. v. Metalloxyden 56.  
 Glaucophan: Zus. 40.  
 Glycerin, Darst. Kryst. 146; Ernährung von Pflanzen durch 172; Gährung 146; u.  $SbCl^5$  107; u. electrolyt. Sauerstoff 147.  
 Glycerinaldehyd, Bild. 147.  
 Glycerinphosphorsaure Salze 149.  
 Glycerinsäure, Darst. 178.  
 Glycerinsaures Kupfer 178.  
 — Magnesium 178.  
 — Mangan 178.  
 — Strontium 178.  
 Glycocholsäure u.  $N^3O^3$  407.  
 Glycocollsilber u.  $C^2H^5J$  197.  
 Glycodyslysin 407.  
 Glycogen, Einw. v. Brom 155; Abstammung im Thierkörper 156.  
 Glycogensäure 155.  
 Glycogensaures Barium 155.  
 — Cadmium 155.  
 — Calcium 155.  
 — Kobalt 155.  
 — Mangan 155.  
 Glycol, Darst. 142.  
 Glycolsäure, Darst. 169.  
 Glycosamin 187.  
 — chlorid 187.  
 Glycose, neue, aus Glycerin 147.  
 — opt. inact. 153.  
 Glycosid in Cichorium Intybus 377.  
 Glycosin 188.  
 Glycyrretin 378.  
 Glycyrrhizin-Ammonium 378.  
 Glyoxalin 188.  
 Glutansäure 180.  
 Gold: Amalgame 69.  
 Goldbromid:  $Au^2Br^4$  87;  $AuBr^3$  87;  $AuBr$  87.  
 Goldchlorid:  $Au^2Cl^4$  86;  $AuCl^3$  86;  $AuCl$  87.  
 Goldhydroxyd: Darst. 88.  
 Goldverbindungen, Wärmetönungen bei d. Bild. einiger 423.  
 Grubengas: Knallgas, Verh. 42.  
 Guajacol,  $CHCl^3$  u.  $KOH$  268.  
 Guajakharz 402.  
 Guanamine, Const. 213.  
 Guanid u. Salze 213.  
 Guanidincarbonat, Krystallf. 211.  
 $\beta$ -Guanidopropionsäure 212.  
 Guanin, Formel 221.  
 — Vorkommen 222.



- Katalytische Wirkungen 414.  
 Kermes: Bild. 33.  
 Ketone, Bild. 302.  
 — Oxydat. 163.  
 Kieselsäure: Aufnahme im Stroh 39.  
 Kiesels. Barium:  $\text{Si}^2\text{O}^7\text{Ba}^3$  53.  
 Knochen: Best. der Phosphorsäure 30.  
 Kobalt: Fällung durch Zn 78; Ferrocyanüre 82; Ueberziehen von Eisen u. Stahl 77; Trennung von Ni 77; Kobaltnickelerz 78.  
 Kobaltsilicofluorid 78.  
 Körpermoleküle 413.  
 Kohlenmeteorite: Eig. u. Verh. 41.  
 Kohlenoxyd, Oxyd. d. Platin 430.  
 Kohlenoxydspectrum 434.  
 Kohlensäure: Flüssige K. in Mineralien 42; Geschwindigkeit der Entwicklung 42; Best. der atmosphärischen K. 43; Verh. zu Cyaniden 43.  
 Kohlens. Barium: Verh. zu  $\text{H}^2\text{S}$  53.  
 — Kalium,  $\text{KHCO}^3$ , Dissociation 46.  
 — Lithium: Verh. zu  $\text{H}^2\text{S}$  53.  
 — Magnesium: Verh. zu  $\text{H}^2\text{S}$  53.  
 — Natrium, saures Dissociation 49; Zers. bei Geg. v. Albumin 49.  
 — Natrium: Vork. in Quellwasser 48; Sodafabrikation 48.  
 — Zink: Verh. zu  $\text{H}^2\text{S}$  53.  
 Kohlenstoff: sp. W. 41; Valenz 103; Nomenclatur org. Verbindungen 103; Färben der Kohlenstoffverbindungen 104.  
 Kohlenstoffmonosulfid: Bild., Eig. 44.  
 Kohlenstoffniobium 99.  
 Kohlenstofftantal 100.  
 Kohlenwasserstoff  $\text{C}^{18}\text{H}^{12}$  344.  
 Kohlenwasserstoffe, gemässigte, Oxydation 111; Reduction durch JH 103; Umwandlung in Alkohole 110.  
 Kosin 399.  
 Kresol, Chlorirung 249;  $\text{CHCl}^3$  u. KOH 268.  
 Kresolfarbstoffe 263.  
 Kresotinsäuren 283.  
 $\alpha$ -Kresylschwefelsäure 263.  
 Kryogene 426.  
 Kryohydrate 426.  
 Krystalle: Aetzfiguren 1.  
 Kupfer, electrolytische Best. 440; Ferrocyanüre 82; Verh. zu Salzlösungen 66; Legirungen mit Mn, Zn und Fe 66; Kupferprobe 66; Nachw. v. Cu, Cd u. Bi 66; Amalgame 69; Verhinderung der Fällung 104; Wirkung von Salzlösungen 1; Occlusion von Wasserstoff 3.  
 Kupferchlorid: Verh. zum Sonnenlicht 67.  
 Kupferchlorür: Verh. zum Sonnenlicht 67.  
 Kupferoxydul: Lösung in  $\text{NH}^3$  zur Absorption von Sauerstoff 66.  
 Lactoglycose 152.  
 Laevulose, Red. 152.  
 Lakmusfarbstoff 401.  
 Lanthan: Sp. W. u. Atomg. 64.  
 Ledum palustre Oel 402.  
 Legirungen: Wirkung von Salzlösungen 2.  
 Leim 409; Vork. 5.  
 Leuchten der Flammen 432.  
 Leuchtgas; Zusammensetzung 112.  
 Leucin, Vorkommen 199.  
 Leukanilin 246.  
 Leukaurin, Krystallf. 315.  
 Levulinsäure, Bild. 170.  
 Lievrit 41.  
 Lithium: Gewinnung 84; Präparate aus Lepidolith 50.  
 Luft: Trocknen ders. 5.  
 Lycoctonin 393.  
 Maclurin, Formel 288. 379; React. auf 257.  
 Mahonin 402.  
 Maismehl 394.  
 Maleinsäure-Anhydrid u. HBr 176.  
 Maleinsäure u. HBr 176.  
 Maltose 152.  
 Malyloreidsäure 200.  
 — Amid 200.  
 — Barium 200.  
 Malzzucker, Darst. 152.  
 Mandelsäure-Chloralid 162.  
 Mannit, opt. Verh. 149.  
 Mangan-Ferrocyanüre 82; Werthigkeit 83; Vork. 84.  
 Manganhyperoxyd: Sulfat u. Hydrate 83.  
 Manganoxyd: in Glasflüssen 56.  
 Magnesium: Verh. zu Salzlösungen 56; Spectr. Verh. 57.  
 Magnetkies: Zus. 82.  
 Materie, phys. Eigensch. 411.  
 Matico-campher 320.  
 Maxit 77.  
 Meconin, Const. 287. 386.  
 Meconsäure 380.  
 Melamin, Lösl. 210.  
 — rhodanat 210.  
 — sulfat 210.  
 Melamin, Verh. b. Erhitz. 209.  
 Melanophlogit 40.  
 Melissinsäure 135.  
 Melissinsäureäther 135.  
 Melissinsäure Salze 135.  
 Melissylamin 135.  
 Melissylcyanid 136.  
 Melissylchlorid 135.  
 Melissylhydrosulfid 135.  
 Melissyljodid 135.  
 Melissylsulfosäure 135.  
 Mercaptide 123.  
 Mesaconsäure, Formel 177.  
 — u. HBr 176.  
 Mesitylensulfosäureamid 266.  
 Mesityloxyd, Bild. 165.



- Nitroalizarin, Bild. 340.  
 Nitrobenzanilid 274.  
 p-Nitrobenzoëbenzoësaures Barium 273.  
 Nitrobenzoësauren 273.  
 — Bild. 273.  
 Nitrobenzol, Nachweis 225.  
 Nitrobenzoldisulfosäure 241.  
 — Amid 241.  
 — Chlorür 241.  
 Nitrobenzolsulfosäure, Silber und Brom 240.  
 m-Nitrobenzotribromid 261.  
 Nitrobenzoylwasserstoff 269.  
 Nitrobenzylbromide 260.  
 m-Nitrobenzylenbromid 261.  
 m-Nitrobrombenzol und alkoh. KOH 231.  
 Nitrobrombenzole und Brom 225.  
 Nitro-m-brombenzolsulfosäure 243.  
 o-Nitro-m-chloracetanilid 235.  
 o-Nitro-m-chloranilin 235.  
 o- » -p- » 236.  
 p- » -m- » 235.  
 m-Nitro-o-chloranilin 236.  
 Nitro-m-chlornitrobenzol 226; u. Anilin 234; und Natronlauge 253.  
 Nitrodibrombenzolsulfosäure 240, 242.  
 — Amid 240.  
 — Chlorür 240.  
 Nitrodibromjodtoluol 261.  
 p-Nitro-m-dichlorbenzol 227.  
 Nitro-m-dichlorbenzol und alkoh.  $\text{NH}^3$  235.  
 Nitrodimethylbrenzcatechin 285.  
 Nitrodimethylprotocatechusäure 284.  
 — Aethyläther 285.  
 — Ammonium 284.  
 — Silber 285.  
 Nitrofluoren 302.  
 Nitroglycerin 147; Explodirbarkeit 148.  
 Nitromethan und alkoh. NaOH 113.  
 Nitro- $\beta$ -naphtalinsulfosäure, Aether u. Salze 331.  
 Nitrophenanthrenchinon 343.  
 o-Nitrophenol aus o-Dinitrobenzol 252.  
 Nitrophenolsulfat 250.  
 Nitrophosphenylsäure 195.  
 Nitrosoacetanilid 235.  
 Nitrosodiäthylharnstoff 194.  
 Nitrotolylphenyl 300.  
 Nitrotribrombenzolsulfosäure 242.  
 — Amid 242.  
 — Chlorür 242.  
 Nitrouvitinsäure 291.  
 Nitrovanillinsäure 285.  
 Nitroverbind. der Fettreihe 111.  
 Nitroxylidin 265.  
 Nitrylchlorid: Bild. 22.  
 Nomenclatur 355; der Alkohole 110; isomerer Benzolderivate 223.  
 Octobromdiphenylamin 234.  
 Octyläther 133.  
 Octyläthyläther 133.  
 Octylen 133.  
 Octylphosphin 134.  
 Octylsulfid 133.  
 Octylsulfosaures Barium 134.  
 Octylsulfosaures Kalium 134.  
 Oele, fette und  $\text{H}^2\text{O}^2$  156.  
 Onyx v. Pecali 56.  
 Opiansäure, Const. 287; 386.  
 Opinsäure 387.  
 Opium, Morphingehalt 386.  
 Orcin,  $\text{CHCl}^3$  und KOH 268.  
 Orcinphtaleïn 310.  
 Oreodaphnen 403.  
 Oreodaphnol 403.  
 Orthoverbind. Charakteristik 355.  
 Osmium: Eig. 96.  
 Osmiumsesequioxid 96.  
 Ossein 408.  
 Ostruthin 399.  
 Oxäthylcarbimidobenzoësaure 275.  
 Oxäthylcarboxamidobenzoësaure 276.  
 — Barium 276.  
 — Silber 276.  
 Oxalate, Electrolyse 171.  
 Oxalsäure, Ernährung von Pflanzen durch 172; und einatom. Alkoh. 171.  
 Oxalsaures Amyl 171.  
 — Benzyl 171.  
 — Butyl 171.  
 Oxalursäureäther 221.  
 — Kalium 221.  
 Oxybenzoësaure, Const. 280.  
 p-Oxybenzoësaure, Const. 280; 347;  $\text{CHCl}^3$  und KOH 268; und  $\text{SbCl}^5$  107.  
 p-Oxybenzoëaldhyd 269.  
 Oxybenzoëbidiazobenzoësaure 282.  
 Oxybenzoë-diazobenzoësaure 282.  
 $\alpha$ -Oxybuttersäure, Darst. 170.  
 Oxycamphoronsäure, Krystallf. 321.  
 Oxyheptylsäure 170.  
 Oxynaphtoësauren 334.  
 Oxynarcotin 387.  
 Oxyphenylphtalimid 253.  
 Oxyphenylsenföhl 252.  
 Oxyphenylurethane 214.  
 Oxypyroweinsäure, Bild. 180.  
 Oxysulfobenzid, Krystallf. 258; spec. Gew. Molecularvol. 259.  
 Oxysulfocarbaminsaures Ammonium 215.  
 Oxythymochinon, Const. 267; 349.  
 Oxyvitinsäure 291.  
 Ozon: Bildung beim Verstäuben des Wassers 2; Nachw. und Best. 11; Vork. 12.  
 Pachnolith 11.  
 Palladium: Verh. zu Kohle 93; Verh. in der Alkoholflamme 95; Vork. 72.  
 Palladocyankalium:  $\text{PdCy}^1\text{K}^2$  95.  
 Palladiumselenid: 73.  
 Palmitinsäure-Anhydrid 159.  
 Palmiton, Oxydat, 163.  
 Palmitylchlorid 159.  
 Parabansäureformel 221.  
 Paracotoïn 398.

nati

lsulfosäure 242.

25.

14.

l 298.

n 323.

und  $\text{JCl}^3$  249.

en 318.

fett 376.

lorirung 343.

on, Erh. m. Natron-

ung 249.

ung 249; Const. 346;

19;  $\text{CHCl}^3$  und  $\text{KOH}$

in Wasser 249; maass-

249; Nachweis 249; u.

7; Vorkommen 249.

im Thierkörper 248.

azol 254.

ol-diazotoluol 254.

nsäure und Salze 292.

257.

blorid 304.

hydrat 304.

).

ure und Salze 254.

m, Ortsbest. 355.

nsäure und Salze 293.

und  $\text{PCl}^3$  201.

id 191.

238.

phenylamid 192.

samin 235.

295.

foharnstoff 218.

hol, norm. 267.

rrür 197.

achlorid 197.

e 197.

58.

rm. 295.

295.

in mit Phenylendiamin-

37.

und Schwefel 237.

id 192.

216.

238.

295.

benzol 267.

aethan 332.

phenylsenior u. phenylsenior 101,  
u. Brom 208; u. Kali 209; Schwefel-  
wasserstoff 209.

Phenylsulfocarbaminsäureäther 209

Phenylsulfocarbazursäure 238.

Phenylsulfoharnstoff, Bild. 217; 236.

Phlorstin 379.

Phloridzin 379.

Phloroglucin Reaction auf 357

Phoron,

Phosphor

Phosphor

Natron

Phosphor

Phosphit

Phosphor

Phosphor

mit M

org. V

Phosphor

27; zu

Phosphor

Phosphor

zu Ozon

— -Plati

Amine

Phosphor

zu  $\text{SO}^3$

$\text{PCl}^3$  2

Phosphor

zu  $\text{PCl}^3$

27; zu

— Barium

Salz 2

— Calcium

Phosphor

Phosphor

27; V

Phosphor

Phosphor

vol. 41

Phosphor

Verb.

Phosphor

Verh.

Darst.

Phospho

— Alum

— Barium

— Blei:

— Blei:

— Calci

56.

— Eisen

Phospho

Photosa

Photosa

— Krys

— Aeth

Phtalein

Phtalein

- Phtalidein des Phenols 304.  
 — Chlorid desselb. 305.  
 Phtalidin des Phenols 304.  
 Phtalin der Phenols 303; 304.  
 Phyllocyanin 399.  
 Physostigmin 396.  
 Picolin 190.  
 — Acetylchlorid 191.  
 — Aethylenbromid 191.  
 — Aethylenchlorid 191.  
 — Aethylhydrat 191.  
 — Aethyljodid 191.  
 — Allylchlorid-Platinchlorid 191.  
 — Allylhydrat 191.  
 — bromhydrat 190.  
 — chlorat 191.  
 — chlorhydrat 190.  
 — dibromid-bromhydrat 190.  
 — dijodid-jodhydrat 190.  
 — ferrocyanid 191.  
 — jodhydrat 190.  
 — Methylchlorid 191.  
 — Methylchlorid-Platinchlorid 191.  
 — Methylhydrat 191.  
 — Methyljodid 191.  
 — Methyljodid-Dijodid 191.  
 — Methylnitrat 191.  
 — Methylsulfat 191.  
 — phosphat 191.  
 — platinocyanid 191.  
 — -Quecksilberchlorid 191.  
 — tartrat 191.  
 Picraconitin 393.  
 Pigmentfarben, Vergl. mit Spectralfarben 434.  
 Pikrotoxin 399.  
 Pilinit: 40.  
 Pilocarpin 395.  
 Pimarsäure, Const. 169.  
 Pimelinsäure, Krystallf. 321.  
 Pinakolin des Methyläthylketons 163.  
 Pinakoline des p-Tolylphenylketons 313.  
 — der aromat. Reihe 311.  
 Piperidyl- $\alpha$ -Propionsäure 199.  
 — chloraurat 199.  
 Piperin 395.  
 Pittacanin 99.  
 Pittakal 401.  
 Platin: Gew. 91; sp. Gew. 92; Durchdringung durch Gase 92; Platinmohr 93; magnetisches P. 93; Verh. zu Kohle: 93; zu CNK 93; zu  $\text{Hg}(\text{CN})^2$  94; Vork. 72.  
 Platinchlorid: Chromchlorid 94; Eisenchlorid 94; Indiumchlorid 94.  
 Platonitrite: 94.  
 — tetranitroxylsäure 94.  
 Plumierasäure 380.  
 — und Salze 381.  
 Polariscop 436.  
 Polydymit 78.  
 Polythionsäuren: 14.  
 Propan, Vork. 111.  
 Propionsäure und  $\text{JCl}^3$  106.  
 Propylalkohol, Oxyd. 128; und Oxalsäure 171.  
 Propylalkohole, gechlorte 129.  
 Propylen, Darst. 136.  
 Propylenbromid, Darst. 115; und Zink 111.  
 Propylenglycol, Vers. z. Darst. 145.  
 Propylenchlorid und  $\text{K}^2\text{CO}^3$  146.  
 Propylenchlorobromid 137.  
 Propylenguanamin und Salze 212.  
 Propylnitrolsäure 115.  
 Propylsulfat 121.  
 Propylverb. isomere 128.  
 Proteïnkristalloïde 409.  
 Pseudoaconitin 393.  
 Pseudobutylen, Lösl. in verd.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  137.  
 Pseudocumolsulfosäure 265.  
 — amid 266.  
 Pseudoindol 322.  
 Pseudotriacetonalamin 190.  
 — chloroplatinat 190.  
 — nitrat 190.  
 Pseudotriphenylmelamin 209.  
 Psilomelan: Const. 83.  
 Purpurin, Färben mit 340.  
 Purpurin-Erk. 341.  
 Purinfarben, Erk. 341.  
 Purpuroxanthin 338.  
 Pyrethin 395.  
 Pyrogallol, Chlorirung 249.  
 Pyromeconsäure und Salze 380.  
 Pyrophosphors. Lithium: Kalium 51.  
 „ „ Natrium 51.  
 Pyrosmalith: 83.  
 Pyrousniusäure 383.  
 Quarz: Cicularpolarisation 40.  
 Quecksilber: Sp. Wärme 68; Quellen 68; Bestimmung 68; Amalgame 68; Mineralien 71.  
 Quecksilberchlorür: Dampfd. 69.  
 Quecksilbercyanid: Verh. zu  $\text{PH}^3$ ,  $\text{AsH}^3$  und  $\text{SbH}^3$  71.  
 Quecksilberfulminate, Doppelsalze 207.  
 Quecksilberimididosulfonsäure: 15.  
 Quecksilberoxyrhodanid 208.  
 Quecksilbersulfid: Verh. zu  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}^2\text{S}$  70; Verh. zu  $\text{NO}^3\text{H}$  70.  
 Quercit 375.  
 Raffinose 155.  
 Reactionen, Geschwindigkeit der 414.  
 Reactionen, Verzögerung der 414.  
 Resorcin, ätherartiges Derivat des 255; Chlorirung 249;  $\text{CHCl}^3$  und  $\text{KOH}$  268; Darst. 255.  
 Resorcindisulfosäure 255.  
 — Barium 256.  
 Resorcinphtaleïn 309.  
 Ricinusölsäure 167.  
 Rohrzucker, Raffinage 152; Verh. b. Erhitz. mit  $\text{H}^2\text{O}$  153.  
 Rohrzuckerlösungen, spec. Gew. 153.





- Platin- u. Palladiumgehalt 72; Selen-  
 gehalt 73; Gew. aus Bädern 73;  
 electrol. Abscheidung 73; Legirung  
 mit Ni 77; Verh. zu Ferridcyan-  
 kalium 82.  
 Silbersuperoxyd: Verh. zu Chlor 74.  
 Silberbromid: Verh. in der Hitze 73;  
 Lichtempfindlichkeit 73.  
 Silberchlorid: Verh. in der Hitze 73.  
 Silberjodid: Verh. in der Hitze 73.  
 Silberquecksilberchlorojodür 71.  
 Silbersilicofluorid 75.  
 Silicate: Aufschliessung 39; 52.  
 Silicium: scheinbare Flüchtigkeit 38;  
 sp. W. 41.  
 Siliciumchlorid, Molec. vol. 416; Verh.  
 39.  
 Siliciumdichlorid 38.  
 Siliciumfluoridspectrum 434.  
 Siliciumoxychlorid:  $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^6$ ; Verh. 38;  
 $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^5$  38;  $\text{Si}^2\text{O}^2\text{Cl}^8$  39;  $\text{Si}^{16}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12}$   
 39;  $\text{Si}^4\text{O}^6\text{Cl}^{23}$  39;  $\text{Si}^4\text{O}^7\text{Cl}$  39;  $\text{Si}^4\text{O}^2\text{Cl}^3$   
 39.  
 Siliciumplatin:  $\text{Pt}^2\text{Si}$  93; Bild. 93.  
 Siliciumprotochlorür 38.  
 Siliciumsesquichlorür 38.  
 Siliciumsubfluorür 38.  
 Siliciumsulfocyanat 39.  
 Silicowolframs. Caesium 47.  
 — Rubidium 47.  
 Socaloïn 397.  
 Sonnenspectrum, photographische Wir-  
 kung 436.  
 Sorbinsäure u. HBr 168.  
 Sordidin 383.  
 Specif. Gewichte fester Stoffe 416.  
 — von Flüssigkeiten 416.  
 Spectralfarben, Vergl. mit Pigment-  
 farben 434.  
 Spectren von Chlor, CO u.  $\text{SiF}^4$  434.  
 Stärke, Einfl. des Speichels auf 375;  
 in Chlorophyllkörnern 375; Einw. v.  
 Malzextract 152; lösliche 154 u. Jod  
 154.  
 Stearinsäure, Zersetz. b. Destill. 160.  
 Stibnit: Verh. 33.  
 Stickstoff: Absorption durch Pflanzen-  
 stoffe 21.  
 Stickstoffaluminium 58.  
 Stickstoffeisen:  $\text{Fe}^5\text{N}^2$  79.  
 Stickstoffniobium 99.  
 Stickstofftantal 100.  
 Stickstofftitan: Zus. 90.  
 Stöchiometrische Betrachtungen 414.  
 Strontium: Gew. u. Eig. 51.  
 Strontiumoxyd: Red. durch Al 52.  
 Styracindibromid 296.  
 Styracintetrabromid 296.  
 Styrol 294.  
 Succinimid 200.  
 — Quecksilbercyanid 200.  
 Succinylsuccinsäureäther 184.  
 Substitution, Gesetzmässigkeit bei der  
 352.  
 Sulfaldehyd 160.  
 Sulfanilsäure u. Brom 240.  
 Sulfarsenigs. Ammonium, Ba, Ca, K,  
 Mg, Na, Sr 31.  
 Sulfarsens. Ammonium, Ba, Ca, K, Mg,  
 Na, Sr 31.  
 Sulfate, Molecularvol. 415.  
 Sulphydantoïn u. alkoh.  $\text{NH}^3$  221.  
 Sulfin-p-brombenzoësäure u. Salze 279.  
 Sulfinverb. org. 124.  
 Sulfobenzamid u.  $\text{PCl}^5$  204.  
 Sulfo-p-brombenzoësäuren 278.  
 — äthyläther 278.  
 — amide 278.  
 — amidsäuren 98.  
 Sulfocarbonate: Best. des  $\text{CS}^2$  44.  
 Sulfocamphylsäure, Krystallf. 321.  
 Sulfocamphylsaures Blei, Krystallf. 321.  
 Sulfo-p-chlorbenzoësäure u. Salze 277.  
 Sulfocyansäure 207.  
 Sulfocyanverb. im Harn 207.  
 Sulfoharnstoff, Entschwefelung 216;  
 Verbind. mit Metallsalzen 216.  
 Sulfoharnstoffe der Säureradicale 217.  
 Sulfokohlens. Kalium: Verh. 43.  
 Sulfonaphtalide 331.  
 Sulfonaphtoësäuren u. Derivate 333.  
 Sulfosäureamide u.  $\text{PCl}^5$  203.  
 Sulfurylchlorür: Verh. 14.  
 Systematik der Paraffine 110.  
 Tantal: Ferrocyanüre 81; Verh. 100.  
 Tartronaminsäure u. Salze 220.  
 Tasmanit 105.  
 Taurinblei 406.  
 — cadmium 406.  
 — calcium 407.  
 — natrium 407.  
 — quecksilber 406.  
 Taxin 395.  
 Tellur: Electriche Leitungsfähigkeit  
 18. 20; Ferrocyanüre 81.  
 Tellurigsäure-Anhydrid: Verh. zu HCl,  
 BrH 20; zu FlH, JH 21.  
 Telluroxybromid 21.  
 — chlorid 20.  
 Tellurtriäthylhydroxyd 127.  
 Tellurtriäthyl-Platinchlorid 127.  
 Tellurtriäthyl 127.  
 Terebinsäure 181.  
 Terephthalsäurealdehyd 270.  
 Terpen des Petersilienöls 318.  
 Terpene 316.  
 Terpentinöl, Chlorirung 317; u. Natrium  
 317; im thier. Organismus 317; Oxy-  
 dat. d. d. Sauerstoff der Luft 317;  
 Verh. in d. Rothgluth 317; Verh. zu  
 $\text{SO}^2\text{Cl}^2$  14.  
 Tetrabromanthraflavinsäure 338.  
 Tetrabrombenzolsulfosäure 241.  
 — Amid 242.  
 — Chlorür 242.  
 Tetrabromdiphenylamin 235.  
 Tetrabromfluoresceïn 310.



- Trimethylbenzole im Steinkohlentheer 265.  
 Trimethylenacetat 157.  
 Trimetylenbromid u. Zink 111.  
 Trimethyläthylammoniumchlorid, trock. Dest. 186.  
 Trimethyläthylammoniumchloroplatinat, Krystallf. 186.  
 Trimethyläthylammoniumhydrat, trock. Dest. 186.  
 Trimethyläthylammoniumpikrat, Krystallf. 186.  
 Trimethyläthylen, Bild. 139.  
 Trimethyl- $\alpha$ -Propionbetaïn 199.  
 — chloraurat 199.  
 — chlorid 199.  
 — chloroplatinat 199.  
 — nitrat 199.  
 Trinaphtylendiamin 327.  
 Trinitrobenzol 226.  
 Trinitrodimethylbrenzcatechin 235.  
 Trinitrokresol 291.  
 Triphenyläthylharnstoff 215.  
 Triphenylamin, Chlorirung 233.  
 $\alpha$ -Triphenylguanidin, Const. 211.  
 Trisulfarsens. Natrium 31.  
 Trithionsäure: Bild. 15.  
  
 Ueberbromsäure: Bild. 10.  
 Ueberchlorsäure: Verh. zu Brom 10.  
 Ueberchlors. Kalium: Bild. 88; Lösl. 45; Verh. zu Kupferzink 9; Reinigung 9.  
 — Wismuth, basisch 36.  
 Ueberchromsäure: Formel 85.  
 Ultramarin: Fabr. 58. 60; Kryst. 58; Absorptionssp. 59; Grünes, blaues, violettes U. 59. 61. 62; Verh. 60; Const. 61.  
 Umlagerung, molec. 355.  
 Unterchlorige Säure und ungesättigte Verbind. 111.  
 Unterchlorsäure: Bild. 9.  
 Unterphosphorige Säure: Verh. zu JH 23. 25; Verh. beim Erhitzen 25; Verh. zu ClH, SO<sup>2</sup> 25; zu H<sup>2</sup> 26; Verh. zu PCl<sup>3</sup>, POCl<sup>3</sup> 27; zu PCl<sup>5</sup> 28; Const. 26. 28.  
 Unterphosphorigs. Aethyl: Darst. 26.  
 — Blei, basisch 26.  
 Unterschweiflgs. Wismuthkalium 34.  
 Uran: Ferrocyanüre 81. 82; Nachweis 86.  
 Urantetroxyd: Bild. 6.  
 Urobilin 407.  
 Uroxansäure, Spaltung 221.  
 Usninsäure 383.  
  
 Valenz, Unveränderlichkeit 412.  
 Valeryltrimethylammoniumchlorid 187.  
 — chloraurat 187.  
 — chloroplatinat 187.  
 Vanadium: Ferrocyanüre 81. 82; Physik. Wirkung 97; Verbind. 97; Vork. 99.  
 Vanadiumbronze: Zus. 97.  
 Vanadinoxchlorid 98; Molec.  
 Vanadindioxyd: Darst. u. Salze  
 Vanille, Bestandtheile d. natü.  
 Vanillin 286.  
 Vanillinsäure, Schmp. 287.  
 Veratrin, Kryst. u. Salze 396.  
 Veratrinbestimmung 396.  
 Veratrinsäure 285.  
 Veratrol 286.  
 Verbrennung; Einfluss des Dr.  
 Verbrennungspunkt 431.  
 Verwandtschaft, Theorie d. schon 413.  
 Vicin 405.  
 Viridinsäure 402.  
 Vorlesungsversuche 443.  
  
 Wärme, spec. des Co, La u. Quecksilberdampfes 421.  
 Wärmeäquivalent u. Molecula 420.  
 Wärmetheorie 419.  
 Wärmetönung bei d. Bildung Goldverbind. 423; Einfluss Temperatur auf die chem. 422.  
 Wasser: Electrolyse bei Gegen Magnesium 3; mit oxydirbaren 4; Sättigen von Gas Wasserdampf 5; Trocknen v. 5; Leimgehalt des Grundw. Wasseranalyse 6.  
 Wasserstoff: Entw. durch Zn 2; durch Pflanzen 3; Reinigung Verh. zu AgNO<sup>3</sup> u. KMnO<sup>4</sup> clusion durch Cu 3; Oxydation 430.  
 Wasserstoffgoldbromid: AuBr  
 Wasserstoffhyperoxyd: Bild. zu Ag, Au u. Pt 6; zu U 6; Vork. 12.  
 Wasserstoffpalladium: Appar. Wehrauchharz 403.  
 Weinsäure-Chloralid 162.  
 — elect. Leitungsv. 439; D. 181; Nachweis 181; Ernährung Pflanzen durch 172; u. SbCl<sup>3</sup>  
 Weins. Kalium, saures: Verh. — Zirkon 91.  
 Wismuth: Ferrocyanüre 81; von Cu, Cd u. Bi 66; Ox. 85. 86; Reindarstellung 88.  
 Wismuthchlorid: Verh. zu N<sup>2</sup>  
 Wismuthoxybromid: BiOBr Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Br<sup>3</sup> 85. 86; Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Br<sup>3</sup>  
 Wismuthoxychlorid: Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Cl<sup>3</sup> brei 87.  
 Wismuthsäure Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup> 35.  
 Wismuthsulfid: Verh. zu Chlor u. Jodsilber 8.  
 Wismuthtribromid 34; Verh. mit NH<sup>3</sup> u. NH<sup>4</sup>Cl 35; BiN



## Berichtigungen.

### Zum ersten Jahrgange (1873).

- Seite 290 Zeile 12 von unten lies  $C^{10}H^{11}O$  statt  $C^{10}H^{16}O$ .  
» 401 » 18 » » Barbier <sup>2)</sup> statt Barbier.  
» 401 fehlt Citat 2) Bull. soc. chim. 20, 497.

### Zum zweiten Jahrgange (1874).

- Seite 574 sind die Citatenummern im Text verwechselt. Es soll heissen: Becquerel <sup>1)</sup>, Vogel <sup>2)</sup>, Roscoe <sup>3)</sup>.  
» 575 Zeile 27 von unten (in der zweiten Columnne) lies Carvol 381 statt Carvol 387.

### Zum dritten Jahrgange (1875).

- Seite 189 Zeile 23 von oben lies  $C^4H^6O^3Cl^4NP$  statt  $C^4N^5O^3Cl^4NP$ .  
» 290 » 13 von unten ist einzuschieben »Lösung von  $KNO_3$ « zwischen »verdünnte« und »Schwefelsäure«.  
» 335 Zeile 7 von unten lies <sup>3)</sup> statt <sup>1)</sup>.  
» 335 Anmerk. lies [5] 6 statt [5] 7.  
» 394 » fehlt bei Citat 4) Ann. Ch. 178, 49.  
» 487 Zeile 30 von unten (in der zweiten Columnne) lies 194 statt 192.

### Zum vierten Jahrgange (1876).

- Seite 2 Zeile 24 und 26 von oben lies Palmeri statt Palmieri.  
» 2 » 25 » » » Vesuviasche statt Versuche.  
» 36 » 8 » unten »  $Bi^3Br^6O^{15}$  statt  $Bi^3Br^{16}O^{15}$ .  
» 39 » 8 » oben » weiteres statt viertes.  
» 75 » 15 » » » Silbersulfit statt Silbersulfid.  
» 52 » 8 » unten » Salpetersäure statt Salzsäure.  
» 164 » 11 » » » Diisopropylketon statt Aethyldiisopropylketon.  
» 207 » 8 » » » Ferrocyankalium statt Ferrocyancalium.  
» 232 Anmerk. lies Compt rend. 82, 380 statt Compt. rend. 82, 176.  
» 282 Zeile 18 von unten lies CHO (5 und 3) statt CHO (5).



# GMELIN-KRAUT'S HANDBUCH DER CHEMIE.

## Anorganische Chemie

in drei Bänden.

Sechste umgearbeitete Auflage.

Herausgegeben

VON

**Dr. Karl Kraut,**

Professor der Chemie an der polytechnischen Schule in Hannover.

Mit Abbildungen in Holzschnitt.

**Ausgabe in sechs Abtheilungen.**

Diese sechste Auflage von Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie enthält, dem bisher befolgten Plane des Werkes entsprechend, eine vollständige, gedrängte und systematische Darstellung des gesammten chemischen Wissens bis auf unsere Zeit.

Der allgemeine Theil hat eine vollständige Umarbeitung erfahren. Bei Bearbeitung des speciellen Theils sind die Aequivalentformeln Gmelin's verlassen und die atomistische Auffassung und Schreibart in Anwendung gebracht worden. Man wird aus den erschienenen Abtheilungen ersehen, daß das Bestreben vorhanden war, trotz der sehr viel größeren Masse der Thatfachen dem Werke die Präcision und Uebersichtlichkeit zu erhalten, welche den früheren Auflagen so zahlreiche Freunde erworben hat.

Nachdem der Druck nun so weit vorgeschritten ist, daß der Vollendung des Ganzen in kurzer Frist entgegengesehen werden kann, haben wir uns entschlossen eine Ausgabe in sechs Abtheilungen oder Halbbänden zu veranstalten.

Die Abtheilungen des I. und III. Bandes erscheinen in nachstehender Reihenfolge im Laufe dieses Jahres:

*Erster Band, erste Abtheilung* (allgemeiner Theil) bearbeitet von Professor Dr. Alexander Naumann in Gießen, 21 Mark;

*Dritter Band, erste Abtheilung* (Metalle) bearbeitet von Dr. S. M. Jørgensen, Vorstand des chemischen Laboratoriums des Polytechnikums in Kopenhagen, 16 Mark;

*Erster Band, zweite Abtheilung* (Metalloide) bearbeitet von Professor H. Ritter in Hiogo (Japan) und vom Herausgeber, 12 Mark.

*Dritter Band, zweite Abtheilung* (Metalle) bearbeitet von Dr. S. M. Jørgensen, Vorstand des chemischen Laboratoriums des Polytechnikums in Kopenhagen, 14 Mark.

Daran schließt sich:

*Zweiter Band, erste und zweite Abtheilung*, die noch unter der Presse sind.

Die in diesem Jahre zur Versendung gelangenden Abtheilungen können auch sofort vollständig bezogen werden.





auf das rühmlichste vor andern ähnlichen Werken aus und bildet in Verbindung mit der organischen Chemie, welche von denselben Autoren bearbeitet in vierter Auflage vorliegt, eines der umfassendsten Werke auf dem chemischen Gebiete — *gleich ausgezeichnet als Lehr- und Nachschlagebuch.* (Neue freie Presse.)

Kaum giebt es einen Zweig der Naturwissenschaft, welcher seit wenigen Jahrzehnten Fortschritte in so riesigem Maße gemacht hat, wie die Chemie; es ist keine gewagte Behauptung, zu sagen, daß es nur sehr wenige Chemiker giebt, welche im Stande sind, alles Neue, was in den verschiedenen Zweigen der Wissenschaft geleistet wird, zu studiren. Ein Werk, welches gewissermaßen eine *vollständige Bibliographie des chemischen Wissens* giebt und gleichzeitig den Gegenstand *nach dem neusten Stande unserer Kenntnisse* behandelt, wird jedem Chemiker, jedem gebildeten Landwirth ein willkommenes Buch sein. Ein solches Werk, allen Chemikern ein alter bewährter Freund aus den Tagen der Studienzeit, ist Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Dasselbe liegt gegenwärtig in neuer und zwar in sechster Auflage vor uns, ein Umstand, der beredter als jede Kritik für das altbekannte Werk spricht und jede Empfehlung desselben eigentlich überflüssig macht. Es sollte in der Büchersammlung eines Jeden, der mit chemischen Dingen zu thun hat, vorhanden sein.

(Oesterreichisches Landwirthschaftliches Wochenblatt.)

..... Die Eigenthümlichkeit des Gmelin'schen Handbuches besteht darin, daß in ihm die *ganze Ernte aufgespeichert ist, welche seit den ältesten Zeiten auf dem Felde der chemischen Untersuchung* gewonnen worden. Alle Angaben der verschiedenen Forscher über Eigenschaften und Verhalten aller jemals untersuchten Stoffe finden wir hier nebeneinander aufgeführt und gelangen so auf Grund der größeren oder geringeren Uebereinstimmung zu einer richtigen Erkenntniß über die Sicherheit des Standpunktes der Wissenschaft, von welcher die gewöhnlichen Lehrbücher keine Ahnung geben. Wie der Verleger mittheilt hat Dr. Ure in London ausgerechnet, daß die 903 Seiten des ersten Bandes der vierten Auflage ebenso viele Thatsachen enthalten, wie ein anderes gleichartiges Werk über denselben Gegenstand von 3000 Seiten. *In keinem andern Handbuche finden wir eine so vollständige Angabe der Quellen, wie es denn überhaupt anerkannt ist, daß keine Wissenschaft ein Werk aufzuweisen hat, das sich ihm an die Seite stellen könnte.* (Zeitschr. f. Ingenieure.)

Wir glauben, daß es an der Zeit sein dürfte auf ein Werk aufmerksam zu machen, welches schon in seiner früheren Auflage *Epoche in der chemischen Literatur* gemacht hat, wir meinen das Gmelin'sche Handbuch der Chemie. .... In der That, *eine ganze große Bibliothek ist in diesem Werk nicht bloß dem Namen der Bücher, sondern deren wesentlicher Substanz nach enthalten!*

(Augsburger Allgem. Zeitg.)

Gmelin's Handbuch der Chemie hat einen Weltruf, es ist ein bleibendes Denkmal ausdauernder Forschung und kritischer Sichtung einer Unzahl von Thatsachen und Theorien, den Ergebnissen der Arbeiten von Hunderten von Forschern. *Es gibt kein chemisches Werk, worin die gesammte wissenschaftliche Literatur so gründlich berücksichtigt, so treu berichtet und so zweckmäßig und methodisch behandelt ist.*

(American Journal of Pharmacy.)

Kein Abschnitt das seiner Zeit unübertroffenen Handbuches von Gmelin bedurfte so sehr der Erneuerung, wie der allgemeine, die physikalische Chemie enthaltende erste Theil (ersten Bandes erste Abtheilung) ..... Indem sich der Berichterstatte eine zusammenfassende Würdigung der ganzen ersten Abtheilung bis zum Erscheinen derselben vorbehält, glaubt er doch jetzt schon derselben das *günstigste Prognostikon* stellen und die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, daß Gmelin's Werk neu verjüngt aus solcher Bearbeitung hervorgehen wird. .... Daß unter solchen Umständen ein neuer bis auf die letzte Zeit fortgeführter Gmelin, der den Chemikern Zeit und Mühe spart, und zugleich den *Grad von Verlässlichkeit giebt, den man an dem ganzen Werke gewohnt ist*, ein geradezu freudiges Ereigniß für die Laboratorien ist, glaube ich behaupten zu dürfen.

(Jenaer Literaturzeitung.)

Die Bedeutung und den eminenten wissenschaftlichen Werth des jedem einigermassen gebildeten Chemiker wohlbekannten Gmelin-Kraut'schen Handbuches des Breiteren auseinandersetzen wollen, hieße Eulen nach Athen tragen, — wir begnügen uns zu sagen, daß *keine Nation bis jetzt demselben ein ebenbürtiges Werk an die Seite zu setzen hat.*

(Pharmac. Zeitschrift für Russland.)

„Jeder, der sich mit Chemie beschäftigt, muß gegen den Verfasser mit dem größten Dank erfüllt sein für die *unschätzbare Bereicherung*, welche der Chemie in



